



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 102 15 656 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁷:
A 61 K 7/40

②1 Aktenzeichen: 102 15 656.5
②2 Anmeldetag: 9. 4. 2002
④3 Offenlegungstag: 23. 10. 2003

DE 102 15 656 A 1

⑦1 Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

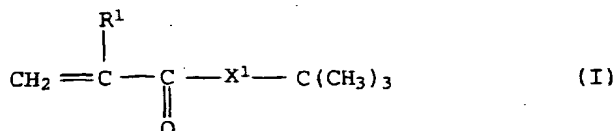
⑦2 Erfinder:
Wood, Claudia, Dr., 69469 Weinheim, DE;
Nguyen-Kim, Son, Dr., 69502 Hemsbach, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤4 Zusammensetzung mit UV-Schutz

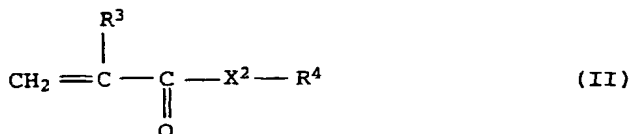
⑤7 Die vorliegende Erfindung betrifft ein kosmetisches Mittel, enthaltend wenigstens ein Lichtschutzmittel und wenigstens ein wasserlösliches oder wasserdispergierbares Polymer, das

a) 5 bis 50 Gew.-% wenigstens eines α,β -ethylenisch ungesättigten Monomers der allgemeinen Formel I



worin
 R^3 für Wasserstoff oder C_1 - bis C_8 -Alkyl steht,
 X^2 für O oder NR^5 steht, wobei R^5 für Wasserstoff, C_1 - bis C_8 -Alkyl oder C_5 - bis C_8 -Cycloalkyl steht, und
 R^4 für Wasserstoff oder einen linearen C_1 - bis C_{22} -Alkylrest steht,
eingebaut enthält, und die Salze davon.

worin
 R^1 für Wasserstoff oder C_1 - bis C_8 -Alkyl steht und
 X^1 für O oder NR^2 steht, wobei R^2 für Wasserstoff, C_1 - bis C_8 -Alkyl oder C_5 - bis C_8 -Cycloalkyl steht,
b) 25 bis 90 Gew.-% wenigstens eines N-Vinylamids und/oder N-Vinylactams,
c) 0,5 bis 30 Gew.-% wenigstens einer Verbindung mit einer radikalisch polymerisierbaren, α,β -ethylenisch ungesättigten Doppelbindung und mindestens einer kationogenen und/oder kationischen Gruppe pro Molekül,
d) 0 bis 30 Gew.-% wenigstens eines α,β -ethylenisch ungesättigten Monomers der allgemeinen Formel II



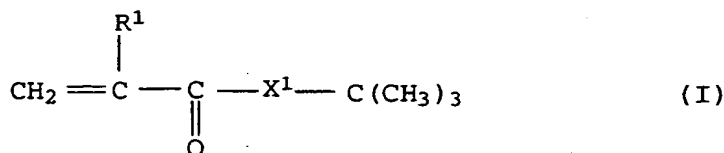
DE 102 15 656 A 1

- [0001]** Gegenstand der Erfindung ist ein kosmetisches Mittel, das mindestens ein Polymer und mindestens ein Lichtschutzmittel enthält. Sie bezieht sich ebenfalls auf ein kosmetisches Verfahren, insbesondere auf ein Verfahren zum Festigen und/oder für den Halt der Frisur unter Verwendung der genannten Zusammensetzung sowie auf die Verwendung dieser Zusammensetzung zur Herstellung einer kosmetischen Formulierung für insbesondere den Halt und/oder das Informbringen der Frisur sowie auf die Verwendung dieser Zusammensetzung zur Herstellung von hautkosmetischen Formulierungen.
- [0002]** Entsprechend der Erfindung bezeichnet man im Allgemeinen mit Lichtschutzmittel jede Verbindung oder Kombination von an sich bekannten Verbindungen, die durch ebenfalls an sich bekannte Mechanismen der Absorption und/oder der Reflexion und/oder der Streuung der UV-A- und/oder UV-B-Strahlung erlaubt, den Kontakt der genannten Strahlung mit der Oberfläche der Haare und/oder Haut, auf die die Verbindung oder die Verbindungen aufgetragen wurden, zu verhindern oder zumindest zu begrenzen. Mit anderen Worten, diese Verbindungen können organische, UV-absorbierende Lichtschutzfilter oder streuende mineralische (Nano)pigmente und/oder UV-Reflektoren sowie Gemische von diesen sein.
- [0003]** Die in kosmetischen Mitteln eingesetzten Lichtschutzmittel haben die Aufgabe, schädigende Einflüsse des Sonnenlichts auf die menschliche Haut zu verhindern oder zumindest in ihren Auswirkungen zu reduzieren. Daneben dienen diese Lichtschutzmittel aber auch dem Schutz weiterer Inhaltsstoffe vor Zerstörung oder Abbau durch UV-Strahlung. In haarkosmetischen Formulierungen soll eine Schädigung der Keratinfaser durch UV-Strahlen vermindert werden.
- [0004]** Unter den auf dem Kosmetikmarkt am meisten verbreiteten Frisierprodukten, insbesondere denen für das Informbringen und/oder den Halt der Frisur, unterscheidet man die zu zerstäubenden Zusammensetzungen, die hauptsächlich aus einer meistens alkoholischen oder wässrigen Lösung und einem oder mehreren Stoffen bestehen.
- [0005]** Wenn die Zusammensetzungen zum Festigen und/oder für den Halt der Frisur bestimmt sind, sind diese Stoffe im Allgemeinen Polymerisate, deren Aufgabe es ist, einen Film zwischen den Haaren zu bilden, auch festigende Stoffe genannt, gemischt mit diversen kosmetischen Zusatzstoffen. Diese Zusammensetzungen sind im Allgemeinen entweder in einem geeigneten mit Hilfe eines Treibmittels unter Druck gesetzten Aerosolbehälter oder in einem Pumpflakon abgefüllt.
- [0006]** Bekannt sind ebenfalls Haargele oder -schäume, die im Allgemeinen vor dem Föhnen oder der Wasserwelle auf die feuchten Haare aufgetragen werden. Um die Frisur in Form zu bringen und zu festigen, erfolgt anschließend ein Föhnen oder Trocknen. Diese Gele oder Schäume können ebenfalls Polymerisate enthalten.
- [0007]** Man weiß, dass die Lichtstrahlungen mit Wellenlängen zwischen 280 nm und 400 nm die Haare einer Person, die zu lange diesen Strahlungen ausgesetzt ist, verändern. Insbesondere die Strahlen mit Wellenlängen zwischen 280 nm und 320 nm, die unter der Bezeichnung UV-B bekannt sind, greifen Haut und Haare an und schädigen ihre verschiedenen Bestandteile, insbesondere die Epidermis bzw. das Keratin.
- [0008]** Die UV-A-Strahlen mit Wellenlängen zwischen 320 nm und 400 nm wiederum können die natürliche Farbe der Haare verändern, insbesondere bei Haaren von heller Farbe. Die UV-A-Strahlen bewirken ebenfalls einen Verlust an Elastizität der Haare, die trocken und brüchig werden, insbesondere im Bereich der Spitzen.
- [0009]** Der Einfluß auf die menschliche Haut macht sich besonders bei der UV-B-Strahlung durch Sonnenbrand bemerkbar. Dementsprechend bietet die Industrie eine größere Zahl von Substanzen an, welche die UV-B-Strahlung absorbieren und damit den Sonnenbrand verhindern.
- [0010]** Nun haben dermatologische Untersuchungen gezeigt, daß auch die UV-A-Strahlung durchaus Hautschädigungen und Allergien hervorrufen kann, indem beispielsweise das Keratin oder Elastin geschädigt wird. Hierdurch werden Elastizität und Wasserspeichervermögen der Haut reduziert, d. h. die Haut wird weniger geschmeidig und neigt zur Faltenbildung. Die auffallend hohe Hautkrebshäufigkeit in Gegenden starker Sonneneinstrahlung zeigt, daß offenbar auch Schädigungen der Erbinformationen in den Zellen durch Sonnenlicht, speziell durch UV-A-Strahlung, hervorgerufen werden.
- [0011]** Es wurden bereits kosmetische Mittel vorgeschlagen, die Lichtschutzmittel enthalten, die in der Lage sind, die UV-A- und UV-B-Strahlen zu filtern. Diese Mittel sind jedoch noch nicht vollkommen zufriedenstellend, weil ein zu geringer Anteil der Lichtschutzmittel auf den Haaren bzw. der Haut haften bleibt. Folglich ist der tatsächlich erzielte Schutz nach dem Auftragen der kosmetischen Zusammensetzung auf die Haare bzw. die Haut weit von dem erwarteten Schutz entfernt.
- [0012]** Außerdem bleiben die Lichtschutzmittel, die ursprünglich auf die Haare bzw. die Haut aufgebracht wurden, dort nicht lange genug, um der Person einen geeigneten und dauerhaften Schutz zu gewährleisten. Die Haare bzw. die Haut ist bereits kurze Zeit nach dem Auftragen der kosmetischen Zusammensetzung der natürlichen Sonnenstrahlung ausgesetzt, d. h. einer Strahlung, die schädliche UV-A- und UV-B-Strahlen enthält.
- [0013]** Es besteht also ein Bedarf, kosmetische Mittel, insbesondere für die Anwendung auf Haut und Haaren, zu finden, die nicht die gesamten oben genannten Nachteile aufweisen. Von besonderem Interesse sind haarkosmetische Zusammensetzungen für den Halt und/oder das Festigen der Frisur und die gleichzeitig die Sonnenstrahlen ausreichend filtern und gute kosmetische Eigenschaften verleihen.
- [0014]** Diese Zusammensetzungen sollen problemlos mit üblichen haar- und hautkosmetischen Inhaltsstoffen formulierbar sein.
- [0015]** Weitere Anforderungen sind gute Löslichkeit in kosmetischen Ölen, hohe Stabilität der mit ihnen hergestellten Emulsionen, toxikologische Unbedenklichkeit sowie geringen Eigengeruch und geringe Eigenfärbung, gute Haftung auf Haut und Haar sowie ausreichende Photostabilität und zufriedenstellende Verträglichkeit (geringes allergenes Potential).
- [0016]** Die erfindungsgemäßen kosmetischen Mittel, die mindestens ein Polymer und mindestens ein Lichtschutzmittel enthalten, entsprechen den oben genannten Anforderungen.
- [0017]** Gegenstand der Erfindung ist ein kosmetisches Mittel, das mindestens ein Polymer und mindestens ein Lichtschutzmittel enthält.

[0018] Diese kationischen Polymere sind in WO 01/62809 beschrieben. WO 01/62809 offenbart keine Zusammensetzungen, die Polymere und Lichtschutzmittel enthalten.

[0019] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein kosmetisches Mittel, enthaltend wenigstens ein wasserlösliches oder wasserdispergierbares Polymer, das

- a) 5 bis 50 Gew.-% wenigstens eines α,β -ethylenisch ungesättigten Monomers der allgemeinen Formel I



worin

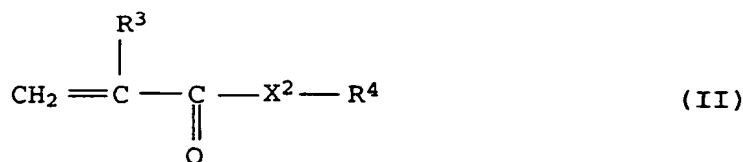
R^1 für Wasserstoff oder C_1 - bis C_8 -Alkyl steht, und

X^1 für O oder NR^2 steht, wobei R^2 für Wasserstoff, C_1 - bis C_8 -Alkyl oder C_5 - bis C_8 -Cycloalkyl steht,

b) 25 bis 90 Gew.-% wenigstens eines N-Vinylamids und/oder N-Vinylactams,

c) 0,5 bis 30 Gew.-% wenigstens einer Verbindung mit einer radikalisch polymerisierbaren, α,β -ethylenisch ungesättigten Doppelbindung und mindestens einer kationogenen und/oder kationischen Gruppe pro Molekül,

d) 0 bis 30 Gew.-% wenigstens eines α,β -ethylenisch ungesättigten Monomers der allgemeinen Formel II



worin

R^3 für Wasserstoff oder C_1 - bis C_8 -Alkyl steht,

X^2 für O oder NR^5 steht, wobei R^5 für Wasserstoff, C_1 - bis C_8 -Alkyl oder C_5 - bis C_8 -Cycloalkyl steht, und

R^4 für Wasserstoff oder einen linearen C_1 - bis C_{22} -Alkylrest steht,

eingebaut enthält, und die Salze davon. Hier und im Folgenden beziehen sich, sofern nichts anderes gesagt wird, alle Angaben in Gew.-% auf die Gesamtmenge aller das Polymer bildenden Komponenten, d. h. die Summe aller Gewichtsanteile der Monomere a), b), c), d) und gegebenenfalls weiterer einpolymerisierter Komponenten beträgt 100 Gew.-%.

[0020] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung umfasst der Ausdruck C_1 -bis C_8 -'Alkyl' geradkettige und verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 8 C-Atomen. Vorzugsweise handelt es sich dabei um geradkettige oder verzweigte C_1 - C_6 -Alkyl- und besonders bevorzugt C_1 - C_4 -Alkylgruppen. Dazu zählen insbesondere Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, 2-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, 2-Pentyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1,1-Dimethylpropyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, n-Hexyl, 2-Hexyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 1,1-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1-Ethyl-2-methylpropyl, n-Heptyl, 2-Heptyl, 3-Heptyl, 2-Ethylpentyl, 1-Propylbutyl, Octyl etc.

[0021] Bei der C_5 - bis C_8 -Cycloalkylgruppe handelt es sich z. B. um Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl oder Cyclooctyl.

[0022] Im Folgenden werden Verbindungen, die sich von Acrylsäure und Methacrylsäure ableiten können; teilweise verkürzt durch Einfügen der Silbe "(meth)" in die von der Acrylsäure abgeleitete Verbindung bezeichnet.

Komponente a)

[0023] Bei der Komponente a) handelt es sich bevorzugt um α,β -ethylenisch ungesättigte Verbindungen der allgemeinen Formel I, worin

R^1 für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht, und

X^1 für O oder NR^2 steht, wobei R^2 für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl oder Cyclohexyl steht. Insbesondere steht R^2 für Wasserstoff.

[0024] Dabei können auch Mischungen von Verbindungen der Komponente a) eingesetzt werden.

[0025] Bevorzugt handelt es sich bei der Komponente a) um tert.-Butylacrylat, tert.-Butylmethacrylat, tert.-Butylethacrylat, N-tert.-Butylacrylamid, N-tert.-Butylmethacrylamid, N-tert.-Butylethacrylamid und Mischungen davon.

Komponente b)

[0026] Geeignete Monomere b) sind N-Vinylactame und deren Derivate, die z. B. einen oder mehrere C_1 - C_6 -Alkylsubstituenten, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl etc. aufweisen können. Dazu zählen z. B. N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylpiperidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinyl-5-methyl-2-pyrrolidon, N-Vinyl-5-ethyl-2-pyrrolidon, N-Vinyl-6-methyl-2-piperidon, N-Vinyl-6-ethyl-2-piperidon, N-Vinyl-7-methyl-2-caprolactam, N-Vinyl-7-ethyl-2-caprolactam etc.

[0027] Geeignete Monomere b) sind weiterhin N-Vinylamide, wie N-Vinylformamid, N-Vinylacetamid, N-Vinylpropionamid, N-Vinyl-n-butyramid, N-Vinyl-tert.-butyramid, etc. Bevorzugt wird N-Vinylformamid eingesetzt.

[0028] Bevorzugt ist die Komponente b) ausgewählt unter Vinylpyrrolidon, Vincaprolactam, Vinylformamid und Mischungen davon.

Komponente c)

[0029] Bevorzugt handelt es sich bei den kationogenen und/oder kationischen Gruppen der Komponente c) um stickstoffhaltige Gruppen, wie primäre, sekundäre und tertiäre Aminogruppen sowie quaternäre Ammoniumgruppen. Vorzugsweise handelt es sich bei den stickstoffhaltigen Gruppen um tertiäre Aminogruppen oder quaternäre Ammoniumgruppen. Geladene kationische Gruppen lassen sich aus den Aminstickstoffen entweder durch Protonierung, z. B. mit Carbonsäuren, wie Milchsäure, oder Mineralsäuren, wie Phosphorsäure, Schwefelsäure und Salzsäure, oder durch Quaternisierung, z. B. mit Alkylierungsmitteln, wie C₁- bis C₄-Alkylhalogeniden oder -sulfaten, erzeugen. Beispiele solcher Alkylierungsmittel sind Ethylchlorid, Ethylbromid, Methylchlorid, Methylbromid, Dimethylsulfat und Diethylsulfat.

[0030] Geeignete Verbindungen c) sind z. B. die Ester von α,β-ethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren mit C₂- bis C₁₂-Aminoalkoholen, welche am Aminstickstoff C₁- bis C₈-dialkyliert sind. Als Säurekomponente dieser Ester eignen sich z. B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Itaconsäure, Crotonsäure, Maleinsäureanhydrid, Monobutylmaleat und Gemische davon. Bevorzugt werden Acrylsäure, Methacrylsäure und deren Gemische eingesetzt. Bevorzugt sind N,N-Dimethylaminomethyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, N,N-Diethylaminomethyl(meth)acrylat, N,N-Diethylaminopropyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminocyclohexyl(meth)acrylat etc. Bevorzugt werden N,N-Dimethylaminoethyl(meth)acrylat und N,N-Dimethylaminopropyl(meth)acrylat eingesetzt.

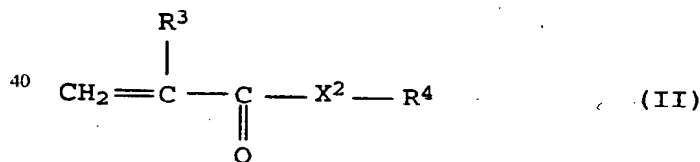
[0031] Geeignete Monomere c) sind weiterhin die Amide der zuvor genannten α,β-ethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren mit Diaminen, die eine tertiäre und eine primäre oder sekundäre Aminogruppe aufweisen. Dazu zählen z. B. N-[2-(dimethylamino)-ethyl]-acrylamid, N-[2-(dimethylamino)ethyl]methacrylamid, N-[3-(dimethylamino)propyl]acrylamid, N-[3-(dimethylamino)propyl]methacrylamid, N-[4-(dimethylamino)butyl]acrylamid, N-[4-(dimethylamino)butyl]methacrylamid, N-[2-(diethylamino)-ethyl]acrylamid, N-[4-(dimethylamino)cyclohexyl]acrylamid, N-[4-(dimethylamino)cyclohexyl]methacrylamid etc. Bevorzugt werden N-[3-(dimethylamino)propyl]acrylamid, N-[3-(dimethylamino)propyl]methacrylamid eingesetzt.

[0032] Geeignete Monomere c) sind weiterhin N,N-Diallyl-N-alkylamine und deren Säureadditionssalze und Quaternisierungsprodukte. Alkyl steht dabei vorzugsweise für C₁- bis C₂₄-Alkyl. Bevorzugt sind N,N-Diallyl-N-methylamin und N,N-Diallyl-N,N-dimethylammonium-Verbindungen, wie z. B. die Chloride und Bromide.

[0033] Geeignete Monomere c) sind weiterhin vinyl- und allylsubstituierte Stickstoffheterocyclen, wie N-Vinylimidazol, N-Vinyl-2-methylimidazol, 2- und 4-Vinylpyridin, 2- und 4-Allylpyridin etc.

Komponente d)

[0034] Bevorzugt ist die Komponente d) ausgewählt unter Verbindungen der allgemeinen Formel II



45 worin

R³ für Wasserstoff oder C₁- bis C₄-Alkyl steht,

R⁴ für Wasserstoff oder einen geradkettigen C₁- bis C₃₀-Alkylrest steht, und

X² für O oder NR⁵ steht, wobei R⁵ für Wasserstoff, C₁- bis C₈-Alkyl oder C₅- bis C₈-Cycloalkyl steht.

[0035] Vorzugsweise steht in der Formel II R³ für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl.

[0036] Bevorzugt steht X² für O oder NH.

[0037] Bevorzugt steht R⁴ für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, Undecyl, Lauryl, Tridecyl, Myristyl, Pentadecyl, Palmityl, Margariny, Stearyl, Palmitoleinyl, Oleyl oder Linolyl.

[0038] Vorzugsweise ist die Komponente d) ausgewählt unter n-Butyl(meth)acrylat, n-Octyl(meth)acrylat, n-Nonyl(meth)acrylat, n-Decyl(meth)acrylat, n-Undecyl(meth)acrylat, Tridecyl(meth)acrylat, Myristyl(meth)acrylat, Pentadecyl(meth)acrylat, Palmityl(meth)acrylat, Heptadecyl(meth)acrylat, Nonadecyl(meth)acrylat, Arachinyl(meth)acrylat, Behenyl(meth)acrylat, Lignocerenyl(meth)acrylat, Cerotinyl(meth)acrylat, Melissinyl(meth)acrylat, Palmitoleinyl(meth)acrylat, Oleyl(meth)acrylat, Linolyl(meth)acrylat, Linolenyl(meth)acrylat, Stearyl(meth)acrylat, Lauryl(meth)acrylat, n-Octyl(meth)acrylamid, n-Nonyl(meth)acrylamid, n-Decyl(meth)acrylamid, n-Undecyl(meth)acrylamid, Tridecyl(meth)acrylamid, Myristyl(meth)acrylamid, Pentadecyl(meth)acrylamid, Palmityl(meth)acrylamid, Heptadecyl(meth)acrylamid, Nonadecyl(meth)acrylamid, Arachinyl(meth)acrylamid, Behenyl(meth)acrylamid, Lignocerenyl(meth)acrylamid, Cerotinyl(meth)acrylamid, Melissinyl(meth)acrylamid, Palmitoleinyl(meth)acrylamid, Oleyl(meth)acrylamid, Linolyl(meth)acrylamid, Linolenyl(meth)acrylamid, Stearyl(meth)acrylamid, Lauryl(meth)acrylamid und Mischungen davon.

[0039] Bevorzugt als Komponente d) sind weiterhin Verbindungen der allgemeinen Formel II, worin

R³ für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht,

X² für O oder NH steht, und

R⁴ für Wasserstoff steht, und im Falle von X² = O auch deren Salze.

[0040] Bevorzugte Verbindungen d) sind primäre Amide α,β-ethylenisch ungesättigter Monocarbonsäuren, wie Acry-

lamid, Methacrylamid, Ethacrylamid etc.

[0041] Besonders bevorzugte Verbindungen d) sind Verbindungen der Formel II mit $X^2 = O$ und $R^4 = H$, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, sowie deren Alkalimetallsalze, z. B. deren Natrium- und Kaliumsalze, und Mischungen davon. Beim Einsatz dieser säuregruppenhaltigen Verbindungen d) resultieren Polymere mit anionogenen Gruppen, die durch Neutralisation, wie im Folgenden beschrieben, teilweise oder vollständig in anionische Gruppen überführt werden können. Selbstverständlich können auch die Monomere d) bereits in Salzform vorliegen.

[0042] Die zuvor genannten Verbindungen der Komponente d) können einzeln oder in Form von Mischungen eingesetzt werden.

[0043] In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst die Komponente d) wenigstens eine Verbindung der allgemeinen Formel II mit $X^2 = O$ und $R^4 = H$ in einer Menge von 0,1 bis 20 und vorzugsweise in einer Menge von 0,2 bis 10 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge der Monomere a), b), c) und d). Hierunter bevorzugt sind die Monomere Acrylsäure und Methacrylsäure. Selbstverständlich kann die Komponente d) neben den Monomeren der Formel II mit $X^2 = O$ und $R^4 = H$ auch davon verschiedene Monomere umfassen ($R^4 \neq H$, wenn $X^2 = O$).

[0044] Die in den erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzten Polymere können wenigstens eine weitere Komponente, die ausgewählt ist unter

- e) von d) verschiedenen Verbindungen mit einer radikalisch polymerisierbaren α,β -ethylenisch ungesättigten Doppelbindung und mindestens einer anionogenen und/oder anionischen Gruppe pro Molekül,
f) vernetzend wirkenden Monomeren mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten, nicht konjugierten Doppelbindungen,
g) von a) bis f) verschiedenen radikalisch polymerisierbaren Monomeren,

und Mischungen davon, einpolymerisiert enthalten.

[0045] Die in den erfindungsgemäßen kosmetischen Mitteln eingesetzten wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Polymere können zusätzlich zu den zuvor genannten Monomerkomponenten noch eine Komponente e) einpolymerisiert enthalten, die ausgewählt ist unter von d) verschiedenen Verbindungen mit einer radikalisch polymerisierbaren, α,β -ethylenisch ungesättigten Doppelbindung und mindestens einer anionogenen und/oder anionischen Gruppe pro Molekül und Mischungen davon.

[0046] Vorzugsweise sind die anionogenen und anionischen Gruppen der Verbindungen der Komponente e) ausgewählt unter Carboxylat- und/oder Sulfonatgruppen und deren durch teilweise oder vollständige Neutralisation mit einer Base erhältlichen Salze.

[0047] Geeignete Verbindungen e) sind z. B. ethylenisch ungesättigte Mono- und/oder Dicarbonsäuren und deren Halbester und Anhydride, wie Fumarsäure, Maleinsäure, Itaconsäure, Crotonsäure, Maleinsäureanhydrid, Monobutylmaleat etc. und deren Alkalimetallsalze, wie deren Natrium- und Kaliumsalze.

[0048] Geeignete Monomere e) sind weiterhin Acrylamidalkansulfonsäuren und deren Salze, wie 2-Acrylamido-2-methylpropan-sulfonsäure und deren Alkalimetallsalze, z. B. deren Natrium- und Kaliumsalze.

[0049] Die wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Polymere enthalten die Verbindungen der Komponenten d) und e) mit wenigstens einer anionogenen und/oder anionischen Gruppe pro Molekül vorzugsweise in einer Menge von 0 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 12 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der zu polymerisierenden Monomere, einpolymerisiert.

[0050] Die in den erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzten Polymere können noch wenigstens ein von den Verbindungen der Komponenten a) bis e) verschiedenes vernetzend wirkendes Monomer f) einpolymerisiert enthalten, das wenigstens zwei α,β -ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen pro Molekül aufweist.

[0051] Die erfindungsgemäßen Mittel enthalten die Komponente f) vorzugsweise in einer Menge von 0,001 bis 4 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge aller das Polymer bildenden Komponenten.

[0052] Geeignete Vernetzer f) sind zum Beispiel Acrylester, Meth Beispiele für die zugrundeliegenden Alkohole sind zweiwertige Alkohole, wie 1,2-Ethandiol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,2-Butandiol, 1,3-Butandiol, 2,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, But-2-en-1,4-diol, 1,2-Pentandiol, 1,5-Pentandiol, 1,2-Hexandiol, 1,6-Hexandiol, 1,10-Decandiol, 1,2-Dodecandiol, 1,12-Dodecandiol, Neopentylglykol, 3-Methylpentan-1,5-diol, 2,5-Dimethyl-1,3-hexandiol, 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol, 1,2-Cyclohexandiol, 1,4-Cyclohexandiol, 1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan, Hydroxy-pivalinsäure-neopentylglycolmonooester, 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis[4-(2-hydroxypropyl)phenyl]propan, Diethylenglykol, Tri-ethylenglykol, Tetraethylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, Tetrapropylenglykol, 3-Thio-pentan-1,5-diol, sowie Polyethylenglykole, Polypropylenglykole und Polytetrahydrofurane mit Molekulargewichten von jeweils 200 bis 10000. Außer den Homopolymerisaten des Ethylenoxids bzw. Propylenoxids können auch Blockcopolymersate aus Ethylenoxid oder Propylenoxid oder Copolymerisate, die Ethylenoxid- und Propylenoxid-Gruppen eingebaut enthalten, eingesetzt werden. Beispiele für zugrundeliegende Alkohole mit mehr als zwei OH-Gruppen sind Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit, 1,2,5-Pentantriol, 1,2,6-Hexantriol, Tri-ethoxycyanursäure, Sorbitan, Zucker wie Saccharose, Glucose, Mannose. Selbstverständlich können die mehrwertigen Alkohole auch nach Umsetzung mit Ethylenoxid oder Propylenoxid als die entsprechenden Ethoxylate bzw. Propoxylate eingesetzt werden. Die mehrwertigen Alkohole können auch zunächst durch Umsetzung mit Epichlorhydrin in die entsprechenden Glycidylether überführt werden.

[0053] Weitere geeignete Vernetzer f) sind die Vinylder oder die Ester einwertiger, ungesättigter Alkohole mit ethylenisch ungesättigten C₃- bis C₆-Carbonsäuren, beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure oder Fumarsäure. Beispiele für solche Alkohole sind Allylalkohol, 1-Buten-3-ol, 5-Hexen-1-ol, 1-Octen-3-ol, 9-Decen-1-ol, Dicyclopentenylalkohol, 10-Undecen-1-ol, Zimtalkohol, Citronellol, Crotylalkohol oder cis-9-Octadecen-1-ol. Man kann aber auch die einwertigen, ungesättigten Alkohole mit mehrwertigen Carbonsäuren verestern, beispielsweise Malonsäure, Weinsäure, Trimellitsäure, Phthalsäure, Terephthalsäure, Citronensäure oder Bernsteinsäure.

[0054] Weitere geeignete Vernetzer sind Ester ungesättigter Carbonsäuren mit den oben beschriebenen mehrwertigen

Alkoholen, beispielsweise der Ölsäure, Crotonsäure, Zimtsäure oder 10-Undecensäure.

[0055] Geeignet als Monomere f) sind außerdem geradkettige oder verzweigte, lineare oder cyclische, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, die über mindestens zwei Doppelbindungen verfügen, die bei aliphatischen Kohlenwasserstoffen nicht konjugiert sein dürfen, z. B. Divinylbenzol, Divinylnol, 1,7-Octadien, 1,9-Decadien, 4-Vinyl-1-cyclohexen, Trivinylcyclohexan oder Polybutadiene mit Molekulargewichten von 200 bis 20 000.

[0056] Als Vernetzer sind ferner geeignet die Acrylsäureamide, Methacrylsäureamide und N-Allylamine von mindestens zweiwertigen Aminen. Solche Amine sind zum Beispiel 1,2-Diaminomethan, 1,2-Diaminoethan, 1,3-Diaminopropan, 1,4-Diaminobutan, 1,6-Diaminohexan, 1,12-Dodecandiamin, Piperazin, Diethylentriamin oder Isophorondiamin. Ebenfalls geeignet sind die Amide aus Allylamin und ungesättigten Carbonsäuren wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure, oder mindestens zweiwertigen Carbonsäuren, wie sie oben beschrieben wurden.

[0057] Ferner sind Triallylamin und Triallylmonoalkylammoniumsalze, z. B. Triallylmethylammoniumchlorid oder -methylsulfat, als Vernetzer geeignet.

[0058] Geeignete Vernetzer sind auch N-Vinyl-Verbindungen von Harnstoffderivaten, mindestens zweiwertigen Amiden, Cyanuraten oder Urethanen, beispielsweise von Harnstoff, Ethylharnstoff, Propylharnstoff oder Weinsäurediamid, z. B. N,N'-Divinylethylharnstoff oder N,N'-Divinylpropylharnstoff.

[0059] Geeignete Vernetzer sind auch die in der DE-A-198 38 852 genannten Urethanacrylate.

[0060] Weitere geeignete Vernetzer sind Divinylidioxan, Tetraallylsilan oder Tetravinylsilan.

[0061] Vorzugsweise werden solche Vernetzer eingesetzt, die in der Monomermischung löslich sind.

[0062] Bevorzugt eingesetzte Vernetzer sind beispielsweise Pentaerythrittrialylether, Methylenbisacrylamid, Triallylamin und Triallylalkylammoniumsalze, Divinylimidazol, N,N'-Divinylethylharnstoff, Umsetzungsprodukte mehrwertiger Alkohole mit Acrylsäure oder Methacrylsäure, Methacrylsäureester und Acrylsäureester von Polyalkylenoxiden oder mehrwertigen Alkoholen, die mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und/oder Epichlorhydrin umgesetzt worden sind.

[0063] Die Monomere f) können jeweils einzeln oder im Gemisch mit anderen Monomeren der gleichen Gruppe eingesetzt werden.

[0064] Der Einsatz wenigstens einer vernetzenden Verbindung f) führt in der Regel zu Polymeren mit einem höheren Molekulargewicht als entsprechende in Abwesenheit der Komponente f) erhaltene Polymere. Polymere, die wenigstens eine Verbindung der Komponente f) einpolymerisiert enthalten, eignen sich vorzugsweise für kosmetische Mittel in Form eines Shampoos, Haarschaums oder Haargels.

[0065] Die in den erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzten Polymere können noch wenigstens ein weiteres von den Verbindungen der Komponenten a) bis f) verschiedenes radikalisch polymerisierbares Monomer g) einpolymerisiert enthalten.

[0066] Die erfindungsgemäßen Mittel enthalten die Komponente g) vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge aller das Polymer bildenden Komponenten.

[0067] Geeignete Monomere g) sind z. B. Vinylaromaten, wie Styrol, α -Methylstyrol, o-Chlorstyrol und Vinyltoluole, Vinylhalogenide, wie Vinylchlorid, Vinylidenhalogenide, wie Vinylidenchlorid, Monoolefine, wie Ethylen und Propylen, nichtaromatische Kohlenwasserstoffe mit mindestens 2 konjugierten Doppelbindungen, wie Butadien, Isopren und Chloropren, sowie Mischungen davon.

[0068] Vorzugsweise enthält das Polymer

- 7 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 45 Gew.-%, wenigstens einer Komponente a),
- 30 bis 87 Gew.-%, bevorzugt 40 bis 85 Gew.-%, insbesondere 50 bis 80 Gew.-%, wenigstens einer Komponente b),
- 1 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 3 bis 20 Gew.-%, wenigstens einer Komponente c),
- 0 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 20 Gew.-% wenigstens einer Komponente d), wobei die Komponente d) insbesondere 1 bis 10 Gew.-% einer Verbindung II mit $X^2 = O$ und $R^4 = H$ umfasst, und, sofern erwünscht,
- 0 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 12 Gew.-%, wenigstens einer Komponente e),

einpolymerisiert.

[0069] Bevorzugt werden bei der Herstellung der wasserlöslichen bzw. wasserdispergierbaren Polymere die Komponenten c), d) und gegebenenfalls e) in solchen Mengen eingesetzt, dass das Verhältnis von Äquivalenten kationogener Gruppen größer oder gleich den Äquivalenten anionogener Gruppen ist.

[0070] Bevorzugt sind Polymere, die

- wenigstens eine Verbindung der Komponente a), ausgewählt unter tert.-Butylacrylat, tert.-Butylmethacrylat, N-tert.-Butylacrylamid, N-tert.-Butylmethacrylamid und Mischungen davon,
- wenigstens eine Verbindung der Komponente b), ausgewählt unter N-Vinylformamid, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam und Mischungen davon,
- wenigstens eine Verbindung der Komponente c), ausgewählt unter Dimethylaminoethylacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat (DMAEMA), N-[3-(dimethylamino)propyl]acrylamid, N-[3-(dimethylamino)propyl]methacrylamid (DMPMA) und Mischungen davon,
- Acrylsäure und/oder Acrylamid und/oder Methacrylsäure als Verbindung der Komponente d) und gegebenenfalls eine oder mehrere weitere Verbindungen der Komponente d), ausgewählt unter n-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, n-Stearylacrylat, n-Stearylmethacrylat, n-Laurylacrylat, n-Laurylmethacrylat,

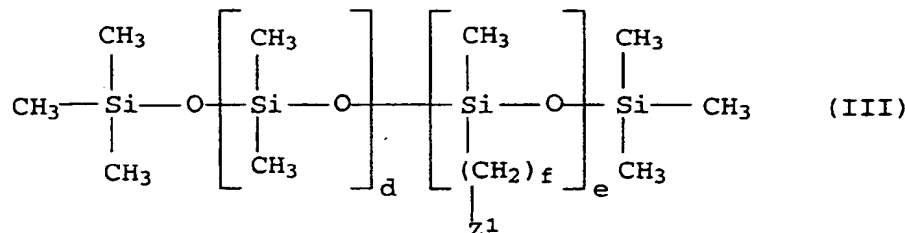
einpolymerisiert enthalten.

[0071] Besonders bevorzugt sind Polymere, die N-[3-(dimethylamino)-propyl]methacrylamid und (Meth)acrylsäure im Gewichtsmengenverhältnis 2 : 0,9 bis 2 : 1,1 einpolymerisiert enthalten.

[0072] Nach einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen kosmetischen Mittel zusätzlich wenigstens ein Polyalkylenoxidgruppen-haltiges Polysiloxan. Die Mittel können diese Siloxane in Form einer separaten Komponente und/oder eingebaut in eines der zuvor beschriebenen wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Polymere enthalten. Der Einbau der Polysiloxane erfolgt vorzugsweise durch Pfropfung, d. h. Polymerisation der Monomere a) bis d) und gegebenenfalls e) bis g) in Gegenwart der Polysiloxane.

[0073] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Polymere ein Polyalkylenoxidgruppen-haltiges Polysiloxan eingebaut. Die Menge an Polysiloxan beträgt dann vorzugsweise 1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Monomeren a), b), c), d), gegebenenfalls e) und Polysiloxan. In dieser Ausführungsform umfassen die Monomere d) vorzugsweise wenigstens eine Verbindung der Formel II mit $X^2 = O$ und $R^4 = H$, insbesondere Acrylsäure und/oder Methacrylsäure oder deren Salze in einer Menge von 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten a), b), c), d), gegebenenfalls e) und Polysiloxan, sowie gegebenenfalls weitere Verbindungen der Formel II.

[0074] Vorzugsweise ist das Polysiloxan ausgewählt unter Verbindungen der allgemeinen Formel III



worin

die Reihenfolge der Siloxaneinheiten beliebig ist,

d und e unabhängig voneinander für 0 bis 100 stehen, wobei die Summe aus d und e mindestens 2 ist,

f für eine ganze Zahl von 2 bis 8 steht,

Z^1 für einen Rest der Formel IV



steht, wobei

in der Formel IV die Reihenfolge der Alkylenoxideinheiten beliebig ist,

u für eine ganze Zahl von 1 bis 8 steht,

v und w unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von

0 bis 200 stehen, wobei die Summe aus v und w > 0 ist,

und

$\text{R}^A = H$ oder C_1 - C_6 -Alkyl, insbesondere H, CH_3 oder C_2H_5 ist.

[0075] Bevorzugt weisen die Polysiloxane ein Molekulargewicht in einem Bereich von etwa 300 bis 30000 auf.

[0076] Bevorzugt liegt die Gesamtzahl der Alkylenoxideinheiten der Polysiloxane, d. h. die Summe aus v und w in der Formel IV, in einem Bereich von etwa 3 bis 200, bevorzugt 5 bis 180.

[0077] Geeignete Polysiloxane sind die unter dem internationalen Freinamen Dimethicone Copolyole oder als Silicontenside bekannten Verbindungen, wie z. B. die unter den Markennamen Belsil® (Fa. Wacker) oder Silvet® (Fa. Witco) erhältlichen Verbindungen. Bevorzugt ist z. B. Belsil® 6031 oder Silvet® L.

[0078] Vorzugsweise liegt das Gewichtsmengenverhältnis von wasserlöslichem oder wasserdispergierbarem Polymer zu Polysiloxan in einem Bereich von etwa 70 : 30 bis 99,9 : 0,1, bevorzugt etwa 85 : 15 bis 99 : 1.

[0079] Besonders bevorzugt sind Polymere, enthaltend einpolymerisiert:

10 bis 50 Gew.-% wenigstens eines Monomers der Formel I (Komponente a)),

25 bis 70 Gew.-% wenigstens eines N-Vinylamids und/oder N-Vinyllactams (Komponente b)),

3 bis 20 Gew.-% wenigstens eines der unter c) genannten Monomere,

1 bis 10 Gew.-% wenigstens eines Monomers der Formel II mit $X^2 = O$ und $R^4 = H$,

0 bis 25 Gew.-% eines oder mehrere Monomere der Formel II mit $R^4 \neq H$, wenn $X^2 = O$ und

1 bis 20 Gew.-% wenigstens eines Polysiloxans mit Polyalkylenoxidgruppen, insbesondere ein Polysiloxan der Formel II, wobei alle angegebenen Gewichtsanteile sich zu 100 Gew.-% addieren.

[0080] Die Herstellung der in den erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzten Polymere erfolgt durch radikalische Polymerisation nach üblichen, dem Fachmann bekannten Verfahren. Dazu zählt die radikalische Polymerisation in Masse, Emulsion, Suspension und in Lösung, vorzugsweise die Emulsions- und Lösungspolymerisation. Die Mengen an zu polymerisierenden Verbindungen, bezogen auf Lösungs- bzw. Dispergiermittel, werden dabei im Allgemeinen so gewählt, dass etwa 30 bis 80 gew.-%ige Lösungen, Emulsionen oder Dispersionen erhalten werden. Die Polymerisationstemperatur beträgt in der Regel 30 bis 120°C, bevorzugt 40 bis 100°C.

[0081] Das Polymerisationsmedium für die Lösungspolymerisation kann sowohl nur aus einem organischen Lösungsmittel als auch aus Mischungen aus Wasser und mindestens einem wassermischbaren, organischen Lösungsmittel bestehen. Bevorzugte organische Lösungsmittel sind z. B. Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Ketone, wie Aceton und Methyläthylketon, Tetrahydrofuran etc. Werden zur Polymerisation Monomere d) und/oder e) mit anionogenen und/oder anionischen Gruppen, wie z. B. Acrylsäure, Methacrylsäure etc., eingesetzt, so erfolgt die Polymerisation vorzugsweise in einem Gemisch aus Wasser und mindestens einem wassermischbaren organischen Lösungsmittel.

[0082] Werden zur Polymerisation Monomere eingesetzt, wobei die Komponente b) keine N-Vinylamide umfasst, so

kann der pH-Wert bei der Polymerisation im Allgemeinen in einem weiten Bereich von schwach sauer über neutral bis alkalisch variiert werden. Wird zur Polymerisation wenigstens ein N-Vinylamid b) eingesetzt, so liegt der pH-Wert des Reaktionsgemisches, beginnend mit der Zugabe dieses Monomers, vorzugsweise in einem Bereich von 6 bis 8, insbesondere von 6,2 bis 7,2.

- 5 **[0083]** Die Lösungspolymerisation kann sowohl als Batchprozess als auch in Form eines Zulaufverfahrens, einschließlich Monomerezulauf, Stufen- und Gradientenfahrweise, durchgeführt werden. Bevorzugt ist im Allgemeinen das Zulaufverfahren, bei dem man gegebenenfalls einen Teil des Polymerisationsansatzes vorlegt, auf die Polymerisationstemperatur erhitzt und anschließend den Rest des Polymerisationsansatzes, üblicherweise über einen oder auch mehrere, räumliche getrennte Zulaufe, kontinuierlich, stufenweise oder unter Überlagerung eines Konzentrationsgefälles unter
- 10 **[0084]** Werden zur Polymerisation Monomere d) und/oder e) mit anionogenen und/oder anionischen Gruppen eingesetzt, so kann deren Zugabe gemeinsam mit den Monomeren mit kationogenen und/oder kationischen Gruppen c) oder zeitlich getrennt von diesen erfolgen. Bevorzugt erfolgt die Zugabe der Monomere mit anionogenen und/oder anionischen Gruppen nach Abschluss der Zugabe der Monomere mit kationogenen und/oder kationischen Gruppen. Ge-
- 15 **[0085]** wünschensfalls können die Monomere mit anionogenen Gruppen, wie z. B. Acrylsäure, Methacrylsäure etc., auch als Neutralisationsmittel nach Beendigung der Polymerisation zugegeben werden.
- 20 **[0086]** Als Initiatoren für die radikalische Polymerisation werden übliche Peroxo- oder Azoverbindungen eingesetzt. Dazu zählen z. B. Dibenzoylperoxid, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylper-2-ethylhexanoat, Di-tert.-butylperoxid, 2,5-Dimethyl-2,5-di(tert.-butylperoxy)hexan, aliphatische oder cycloaliphatische Azoverbindungen, z. B. 2,2'-Azobis(isobutyronitril), 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril), 2,2'-Azobis(2,4-dimethylvaleronitril), 1,1'-Azobis(1-cyclohexancarbo-
- 25 **[0087]** nitril), 2-(Carbamoylazo)isobutyronitril, 44'-Azobis(4-cyanovaleriansäure) und deren Alkalimetall- und Ammoniumsalze, z. B. das Natriumsalz, Dimethyl-2,2'-azobisisobutyrat, 2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propan], 2,2'-Azobis(2-amidinopropan) und die Säureadditionssalze der beiden zuletzt genannten Verbindungen, z. B. die Dihydrochloride.
- 30 **[0088]** Ferner kommen als Initiatoren Wasserstoffperoxid, Hydroperoxide in Kombination mit Reduktionsmitteln und Persalze in Frage.
- 35 **[0089]** Geeignete Hydroperoxide sind beispielsweise t-Butylhydroperoxid, t-Amylhydroperoxid, Cumolhydroperoxid und Pinanhydroperoxid jeweils in Kombination mit beispielsweise einem Salz der Hydroxymethansulfonsäure, einem Eisen (II)-Salz oder Ascorbinsäure.
- 40 **[0090]** Geeignete Persalze sind insbesondere Alkalimetallperoxidisulfate.
- 45 **[0091]** Die verwendete Initiatormenge, bezogen auf die Monomere, liegt im Allgemeinen in einem Bereich von etwa 0,1 bis 2 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der zu polymerisierenden Monomere.
- 50 **[0092]** Zur Erzielung eines gewünschten K-Wertes der Polymere kann, insbesondere bei der Emulsions- oder Suspensionspolymerisation, der Einsatz eines Reglers angebracht sein. Als Regler eignen sich beispielsweise Aldehyde, wie Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd, n-Butyraldehyd und Isobutyraldehyd, Ameisensäure, Ammoniumformiat, Hydroxylammoniumsulfat und Hydroxylammoniumphosphat. Weiterhin können Regler eingesetzt werden, die Schwefel in organisch gebundener Form enthalten, wie Di-n-butylsulfid, Di-n-octylsulfid, Diphenylsulfid etc., oder Regler, die Schwefel in Form von SH-Gruppen enthalten, wie n-Butylmercaptan, n-Hexylmercaptan oder n-Dodecylmercaptan. Geeignet sind auch wasserlösliche, schwefelhaltige Polymerisationsregler, wie beispielsweise Hydrogensulfite und Disulfite. Weiterhin eignen sich als Regler Allylverbindungen, wie Allylalkohol oder Allylbromid, Benzylverbindungen, wie Benzylchlorid oder Alkylhalogenide, wie Chloroform oder Tetrachlormethan.
- 55 **[0093]** Gewünschensfalls setzt man der Polymerlösung im Anschluss an die Polymerisationsreaktion einen oder mehrere Polymerisationsinitiatoren zu und erhitzt die Polymerlösung, z. B. auf die Polymerisationstemperatur oder auf Temperaturen oberhalb der Polymerisationstemperatur, um die Polymerisation zu vervollständigen. Geeignet sind die oben angegebenen Azoinitiatoren, aber auch alle anderen üblichen, für eine radikalische Polymerisation in wässriger Lösung geeigneten Initiatoren, beispielsweise Peroxide, Hydroperoxide, Peroxodisulfate, Percarbonate, Peroxoester und Wasserstoffperoxid. Hierdurch wird die Polymerisationsreaktion zu einem höheren Umsatz, wie z. B. von 99,9%, geführt. Eine Reduzierung des Restmonomergehalts gelingt alternativ auch durch eine saure Hydrolyse. Hierzu werden die nach dem oben beschriebenen Verfahren erhaltenen Polymerlösungen mit Wasser und einer Säure, beispielsweise einer organischen Säure wie Milchsäure, oder einer Mineralsäure wie Schwefelsäure, Salzsäure oder Phosphorsäure, versetzt und erwärmt, vorzugsweise auf Temperaturen $\leq 100^\circ\text{C}$, z. B. 50 bis 100°C . Die Menge an Säure wird hierzu vorzugsweise so gewählt, dass ein pH-Wert im Bereich von 4,5 bis 5,5 erreicht wird. Das Erwärmen wird vorzugsweise als Wasserdampfdestillation ausgestaltet, wobei wasserdampflichtige Restmonomere oder deren Hydrolyseprodukte sowie gegebenenfalls flüchtige Lösungsmittel entfernt werden. Vorzugsweise führt man eine Wasserdampfdestillation durch, bis eine Kopftemperatur von etwa 100°C erreicht ist.
- 60 **[0094]** Die bei der Polymerisation entstehenden Lösungen können gegebenenfalls durch ein dem Stand der Technik entsprechendes Trocknungsverfahren in feste Pulver überführt werden. Bevorzugte Verfahren sind beispielsweise die Sprühtrocknung, die Sprühwirbelschichttrocknung, die Walzentrocknung und die Bandtrocknung. Ebenfalls anwendbar sind die Gefriertrocknung und die Gefrierkonzentrierung. Gewünschensfalls kann das Lösungsmittel auch durch übliche Methoden, z. B. Destillation bei verringertem Druck, teilweise oder vollständig entfernt werden.
- 65 **[0095]** Nach einer bevorzugten Ausführungsform wird als wasserlösliches oder wasserdispergierbares Polymer ein Polymer eingesetzt, das durch radikalische Polymerisation der das Polymer bildenden Monomere in Gegenwart von wenigstens einem der Polyalkylenoxidgruppen-haltigen Polysiloxane erhalten wurde.
- [0096]** Die Polymerisation in Gegenwart wenigstens eines Polysiloxans erfolgt nach den zuvor beschriebenen Verfahren, wobei die Polysiloxankomponente als Bestandteil der Vorlage, eines Monomerezulaufs oder als separater Zulauf eingesetzt werden kann.
- [0097]** Bei den in den erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzten wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Polymeren handelt es sich um kationische bzw. kationogene Polymere. Geladene kationische Gruppen lassen sich aus den Aminstickstoffen der kationogenen Gruppen entweder durch Protonierung, z. B. mit Carbonsäuren, wie Milchsäure, oder Mi-

neralsäuren, wie Phosphorsäure, Schwefelsäure und Salzsäure oder durch Quaternisierung, z. B. mit Alkylierungsmitteln, wie C₁- bis C₄-Alkylhalogeniden oder -sulfaten erzeugen. Dies kann sowohl vor der Polymerisation durch entsprechende Umsetzung der Monomere als auch nach der Polymerisation erfolgen. Die Neutralisation kann je nach Anwendungszweck partiell, z. B. zu 5 bis 95%, vorzugsweise 30 bis 95%, oder vollständig, d. h. zu 100% erfolgen.

[0096] Polymere, die zusätzlich wenigstens eine Verbindung der Komponenten d) und/oder e) mit anionogenen Gruppen einpolymerisiert enthalten, können mit einer Base teilweise oder vollständig neutralisiert werden. Als Base für die Neutralisation der Polymere können Alkalimetallbasen wie Natronlauge, Kalilauge, Soda, Natriumhydrogencarbonat, Kaliumcarbonat oder Kaliumhydrogencarbonat und Erdalkalimetallbasen wie Calciumhydroxyd, Calciumoxid, Magnesiumhydroxyd oder Magnesiumcarbonat sowie Ammoniak und Amine verwendet werden. Geeignete Amine sind z. B. C₁-C₆-Alkylamine, bevorzugt n-Propylamin und n-Butylamin, Dialkylamine, bevorzugt Diethylpropylamin und Dipropylmethylamin, Trialkylamine, bevorzugt Triethylamin und Triisopropylamin, C₁-C₆-Alkyldiethanolamine, bevorzugt Methyl- oder Ethyldiethanolamin und Di-C₁-C₆-Alkylethanolamine sowie Glucamin und Methylglucamin. Besonders für den Einsatz in Haarbehandlungsmitteln haben sich zur Neutralisation der Säuregruppen enthaltenden Polymere 2-Amino-2-methyl-1-propanol, Diethylaminopropylamin und Triisopropanolamin bewährt. Die Neutralisation der Säuregruppen enthaltenden Polymere kann auch mit Hilfe von Mischungen mehrerer Basen vorgenommen werden, z. B. Mischungen aus Natronlauge und Triisopropanolamin. Die Neutralisation kann je nach Anwendungszweck partiell z. B. zu 20 bis 40% oder vollständig, d. h. zu 100% erfolgen.

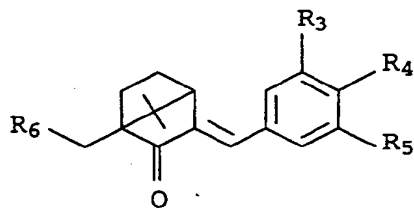
[0097] Polymere mit ionogenen und ionischen Gruppen stellen gegebenenfalls amphotere Systeme dar, deren Eigenschaften in Abhängigkeit vom pH-Wert variiert werden können. Zur Einstellung des pH-Wertes von Formulierungen auf Basis dieser Polymere können die zuvor genannten Säuren und Basen eingesetzt werden. In aller Regel weisen die erhaltenen Salze der Polymere eine bessere Wasserlöslichkeit oder Dispergierbarkeit in Wasser auf als die nicht neutralisierten Polymere.

[0098] Polymere, die sowohl kationogene als auch anionogene Gruppen aufweisen, können nacheinander einer Neutralisation mit wenigstens einer Säure, einer Neutralisation mit wenigstens einer Base und gewünschtenfalls zusätzlich einer Quaternisierung unterzogen werden. Die Reihenfolge der Neutralisationsschritte ist dabei im Allgemeinen beliebig. Wasserlösliche oder wasserdispergierbare Polymere mit freien kationischen (Amin-)Gruppen oder mit freien anionischen (Säure-)Gruppen können als "makromolekulares Neutralisationsmittel" mit wenigstens einem weiteren ionogenen Polymer zu einem wasserdispergierbaren oder wasserlöslichen polymeren Säure-Base-Komplex umgesetzt werden. Diese eignen sich für vielfältige kosmetische Anwendungen. Geeignete Polymere werden im Folgenden beschrieben.

[0099] Die in den erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzten Polymere weisen K-Werte (gemessen nach E. Fikentscher, Cellulose-Chemie 13 (1932), Seite 58-64, an einer 1 gew.-%igen Lösung in Ethanol) in einem Bereich von etwa 15 bis 90, bevorzugt 20 bis 60, auf. Ihre Glasübergangstemperatur beträgt im Allgemeinen mindestens 0°C, bevorzugt mindestens 20°C, insbesondere bevorzugt mindestens 25°C. Üblicherweise liegt die Glasübergangstemperatur dann in einem Bereich von etwa 30 bis 130°C, insbesondere 40 bis 100°C.

[0100] Unter den im UV-A-Bereich wirksamen organischen Filtern, die entsprechend der Erfindung verwendbar sind, können folgende genannt werden:

- (1) Dibenzoylmethanderivaten,
- (2) im UV-A-Bereich wirksame Filter der folgenden Formel

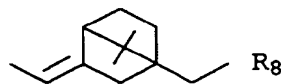


in der:

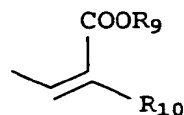
R₃ und R₅, die identisch oder unterschiedlich sind, Wasserstoff, ein Halogen, einen OH-Rest, einen gesättigten oder ungesättigten, geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 10 C-Atomen, einen gesättigten oder ungesättigten, geradkettigen oder verzweigten Alkoxyrest mit 1 bis 10 C-Atomen oder eine HSO₃-Gruppe bezeichnen;

R₆ Wasserstoff oder HSO₃ bezeichnet;

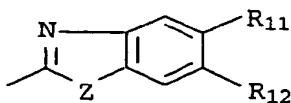
R₄ Hydroxy, eine OR₇-Gruppe, in der R₇ einen gesättigten oder ungesättigten, geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 10 C-Atomen bezeichnet, oder auch eine Gruppe der folgenden Struktur bezeichnet:



in der R₈ Wasserstoff oder HSO₃ oder auch eine Gruppe der folgenden Formel bezeichnet:



oder auch eine Gruppe der folgenden Formel:

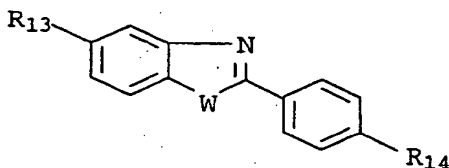


in denen:

Z ein Sauerstoffatom oder einen -NH-Rest bezeichnet;

R₉, R₁₀, R₁₁ und R₁₂, die identisch oder unterschiedlich sind, einen Wasserstoff, ein Halogen, einen OH-Rest, einen gesättigten oder ungesättigten, geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 10 C-Atomen, einen gesättigten oder ungesättigten, geradkettigen oder verzweigten Alkoxyrest mit 1 bis 10 C-Atomen oder eine HSO₃-Gruppe bezeichnen;

(3) den im UV-A-Bereich wirksamen Filtern vom Typ Benzimidazol oder Benzoxazol der folgenden Formel:

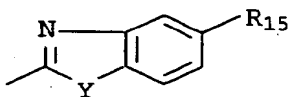


in der:

W ein Sauerstoffatom oder einen -NH-Rest bezeichnet;

R₁₃ Wasserstoff oder HSO₃ bezeichnet;

R₁₄ einen geradkettigen oder verzweigten Alkoxyrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen oder eine Gruppe der folgenden Formel bezeichnet:

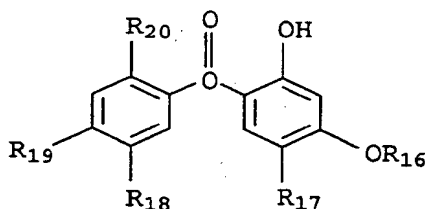


in der:

Y ein Sauerstoffatom oder einen -NH-Rest;

R₁₅ Wasserstoff oder HSO₃ bezeichnet;

(4) den Benzophenonderivaten wie denen der folgenden Formel:



in der:

R₁₆ Wasserstoff oder einen gesättigten oder ungesättigten, geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 10 C-Atomen bezeichnet;

R₁₇ und R₁₈, die identisch oder unterschiedlich sind, einen Wasserstoff, ein Halogen, einen OH-Rest, einen gesättigten oder ungesättigten, geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 10 C-Atomen, einen gesättigten oder ungesättigten, geradkettigen oder verzweigten Alkoxyrest mit 1 bis 10 C-Atomen oder eine HSO₃-Gruppe bezeichnen;

R₁₉ Wasserstoff, OH, einen gesättigten oder ungesättigten, geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 10 C-Atomen oder einen gesättigten oder ungesättigten, geradkettigen oder verzweigten Alkoxyrest mit 1 bis 10 C-Atomen bezeichnet;

R₂₀ OH, ein Wasserstoffatom oder einen gesättigten oder ungesättigten, geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 10 C-Atomen bezeichnet;

(5) den Silanderivaten oder den Polyorganosiloxanen mit einer Benzophenongruppe,

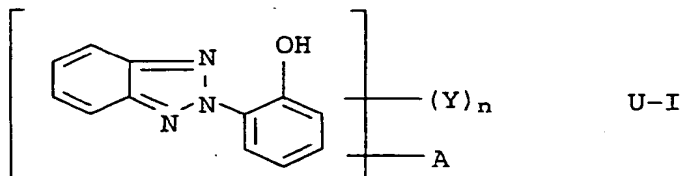
(6) den Anthranilaten,

(7) den Benzotriazolen und Benzotriazolsiliconen,

(8) deren Gemischen.

[0101] Silanderivate oder Polyorganosiloxane mit Benzophenongruppe sind beispielsweise in den Druckschriften EP-A 0 389 377, FR-A 2 657 351 und EP-A 0 655 453 beschrieben.

[0102] Als Benzotriazole oder Benzotriazolderivate verwendet man vorzugsweise die mit der folgenden Formel U-I.



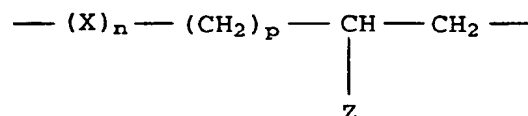
in der:

A Wasserstoff oder einen bivalenten -L-UV-Rest bezeichnet;

Y, die identisch oder unterschiedlich sind, unter den Alkylresten mit 1 bis 10 C-Atomen, den Halogenen, den Alkoxyresten mit 1 bis 10 C-Atomen, den Sulfongruppen ausgewählt werden, wobei selbstverständlich ist, dass im letzten Fall zwei an einen selben aromatischen Kern angrenzende Y zusammen eine Alkylidendioxygruppe bilden können, in der die Alkylidengruppe 1 bis 2 Kohlenstoffatome enthält; unter dem Vorbehalt, dass die Y-Reste sich von einer Sulfongruppe unterscheiden, wenn A sich von Wasserstoff unterscheidet;

n gleich 1, 2 oder 3 ist;

l. ein bivalenter Rest der folgenden Formel ist:



in der:

X O oder NH darstellt;

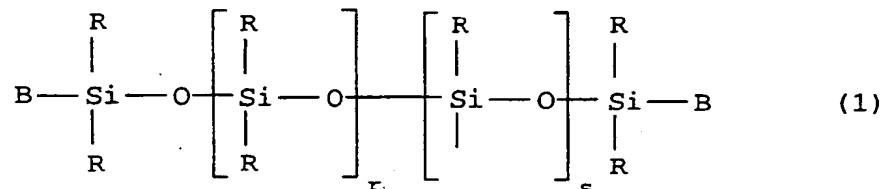
Z Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen darstellt;

n eine ganze Zahl zwischen 0 und einschließlich 3 ist;

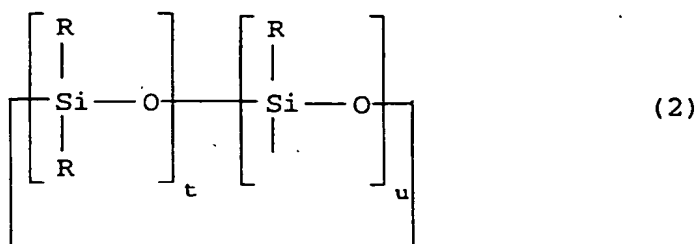
m 0 oder 1 ist;

p eine ganze Zahl zwischen 1 und einschließlich 10 darstellt;

W ein Rest der folgenden Formel (1), (2) oder (3) ist:



oder



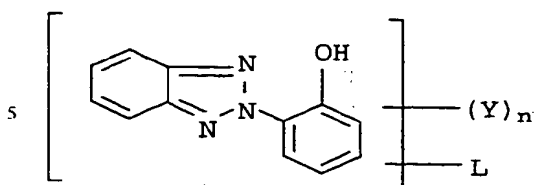
oder



in denen:

R die identisch oder unterschiedlich sind, unter den Alkylresten mit 1 bis 10 C-Atomen, Phenyl und Trifluor-3,3,3-propyl ausgewählt werden, wobei mindestens 80% der R-Reste aus Methyl bestehen;

B die identisch oder unterschiedlich sind, unter den R-Resten und dem V-Rest der folgenden Formel ausgewählt werden:



in der Y, n und L die gleichen Bedeutungen haben wie oben;

10 r eine ganze Zahl zwischen 0 und einschließlich 50 ist und s eine ganze Zahl zwischen 1 und einschließlich 20 ist, und wenn s = 0, bezeichnet mindestens einer der beiden Reste B V;

u eine ganze Zahl zwischen 1 und einschließlich 6 ist,

t eine ganze Zahl zwischen 0 und einschließlich 10 ist, wobei selbstverständlich ist, dass t + u gleich 3 oder höher als 3 sind.

15 **[0103]** Die Benzotriazole-derivate der Formel U-I sind an sich bereits bekannte Filter. Sie werden entsprechend den in den Patenten US-4316033 und US-4328346, EP-B-0354145 und EP-B-0392883, EP-B-0660701 genannten Synthesen beschrieben und hergestellt.

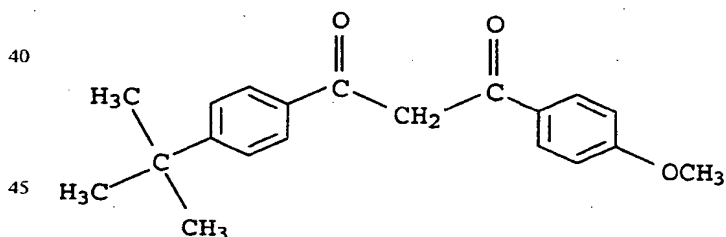
[0104] Unter den Derivaten, die im Rahmen dieser Erfindung besonders gut verwendbar sind, können vor allem die folgenden genannt werden:

20

- das 2-Methyldibenzoylmethan,
- das 4-Methyldibenzoylmethan,
- das 4-Isopropyldibenzoylmethan,
- das 4-tert.-Butyldibenzoylmethan,
- 25 - das 2,4-Dimethyldibenzoylmethan,
- das 2,5-Dimethyldibenzoylmethan,
- das 4,4'-Diisopropyldibenzoylmethan,
- das 4,4'-Dimethoxydibenzoylmethan,
- das 4-tert.-Butyl-4'-methoxydibenzoylmethan,
- 30 - das 2-Methyl-5-isopropyl-4'-methoxydibenzoylmethan,
- das 2-Methyl-5-tert.-butyl-4'-methoxydibenzoylmethan,
- das 2,4-Dimethyl-4'-methoxydibenzoylmethan,
- das 2,6-Dimethyl-4-tert.-butyl-4'-methoxydibenzoylmethan.

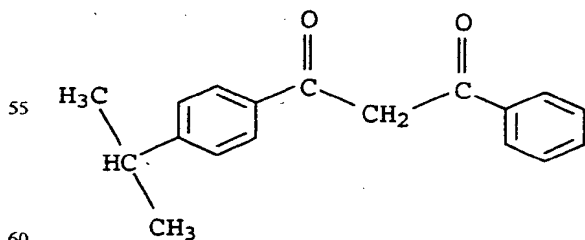
35 **[0105]** Von den oben genannten Dibenzoylderivaten verwendet man entsprechend dieser Erfindung vorzugsweise das 4-(tert.-Butyl) 4'-methoxydibenzoylmethan, insbesondere das von der Gesellschaft GIVAUDAN unter der Handelsbezeichnung "PARASOL 1789" zum Verkauf angebotene, wobei dieses Filter der folgenden Formel entspricht:

40



[0106] Ein weiteres entsprechend dieser Erfindung bevorzugtes Dibenzoylderivat ist das 4-Isopropyldibenzoylmethan, ein unter der Bezeichnung "EUSOLEX 8020" von der Gesellschaft MERCK verkauftes Filter, das der folgenden Formel entspricht:

50

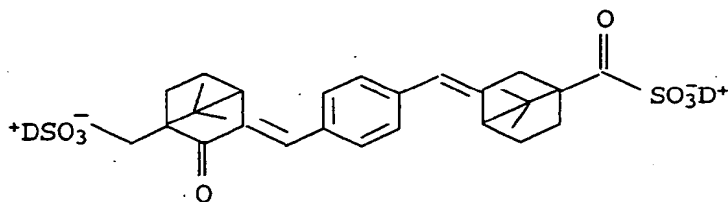


[0107] Die Verbindungen der Struktur U-I oben werden in dem Patent US 4 585 597 beziehungsweise in den Patentanmeldungen FR 2 236 515, FR 2 282 426, FR 2 645 148, FR 2 430 938 und FR 2 592 380 beschrieben.

[0108] Eine besonders bevorzugte Verbindung der Formel U-I ist die 1,4-[Di(3-methylidencampho-10-sulfonbenzolsäure), wie das unter dem Namen MESORYL SX von der Gesellschaft CHIMEX verkaufte Produkt.

65 **[0109]** Die 1,4-[Di(3-methylidencampho-10-sulfonbenzolsäure und ihre verschiedenen Salze (Verbindung D), die insbesondere in den Patentanmeldungen FR-A-2 528 420 und FR-A-2 639 347 beschrieben werden, sind bereits an sich bekannte Filter (sogenannte Breitbandfilter), die in der Lage sind, die ultravioletten Strahlen mit Wellenlängen zwischen 280 nm und 400 nm zu absorbieren, mit Absorptionsmaxima zwischen 320 und 400 nm, insbesondere im Bereich von

ca. 345 nm. Diese Filter entsprechen der folgenden allgemeinen Formel:



in der D ein Wasserstoffatom, ein Alkalimetall oder auch einen $\text{NII}(\text{R}_{25})_3^+$ -Rest bezeichnet, in dem die R_{25} -Reste, die identisch oder unterschiedlich sein können, ein Wasserstoffatom, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1–4 C-Atomen oder auch eine M^{n+}/n -Gruppe bezeichnen, wobei M^{n+} ein mehrwertiges Metallkation bezeichnet, bei dem n gleich 2 oder 3 oder 4 ist, wobei M^{n+} vorzugsweise ein Metallkation bezeichnet, das unter Ca^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Al^{3+} und Zr^{4+} ausgewählt wird. Es versteht sich von selbst, dass die Verbindungen der Formel (I) oben über eine oder mehrere Doppelbindungen zu dem "cis-trans"-Isomer führen können und alle Isomere in den Bereich dieser Erfindung gehören.

[0110] Als besondere Beispiele für Benzimidazolverbindungen können genannt werden:

- die 1,4-Di(benzimidazol-2-yl)-5-sulfonbenzolsäure,
- die 1,4-Di(benzoxazol-2-yl)-5-sulfonbenzolsäure, sowie deren teilweise oder vollständig neutralisierten Formen.

[0111] Unter den Benzophenonderivaten können insbesondere die aus der Gruppe bestehend aus den folgenden Verbindungen genannt werden:

- das 2,4-Dihydroxybenzophenon (Benzophenon-1), wie das unter dem Namen UVINUL 400 von der BASF verkaufte Produkt;
- das 2,2',4,4'-Tetrahydroxybenzophenon (Benzophenon-2), wie das unter dem Namen UVINUL D50 von der BASF verkaufte Produkt;
- das 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon, auch Oxybenzon (Benzophenon-3) genannt, wie das unter dem Namen UVINUL M40 von der BASF verkaufte Produkt;
- die 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon-5-sulfonsäure, auch Sulisobenzon (Benzophenon-4) genannt, wie das unter dem Namen UVINUL MS 40 von der BASF verkaufte Produkt, sowie die Natriumsulfonatform (Benzophenon-5);
- das 2,2'-Dihydroxy-4,4'-dimethoxybenzophenon (Benzophenon-6), wie das unter dem Namen HELISORB 11 von NORQUAY verkaufte Produkt;
- das 5-Chlor-2-hydroxybenzophenon (Benzophenon-7);
- das 2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenon, auch Dioxibenon oder Benzophenon-8 genannt, wie das unter dem Namen SPECTRA-SORB UV-24 von AMERICAN CYANAMID verkaufte Produkt;
- das Dinatriumsalz der zweibasischen 2,2'-Dihydroxy-4,4'-dimethoxy-benzophenondisulfonsäure oder Benzophenon-9, wie das unter dem Namen UVINUL DS49 von der BASF verkaufte Produkt;
- das 2-Hydroxy-4-methoxy-4'-methylbenzophenon (Benzophenon-10);
- das Benzophenon-11, wie das unter dem Namen UVINUL M493 von der BASF verkaufte Produkt;
- das 2-Hydroxy-4-(octyloxy)benzophenon (Benzophenon-12).

[0112] Unter den entsprechend der Erfindung verwendbaren Anthranilaten kann insbesondere das Methylantranilat, wie das unter dem Namen NEO HELIOPAN MA von der Gesellschaft Haarmann & Reimer verkaufte Produkt, genannt werden.

[0113] Als im Rahmen dieser Erfindung insbesondere verwendete UV-B-Filter können die Triazinderivate genannt werden, die vor allem in dem Patent US 4617390 und in den Patentanmeldungen EP-A-087098, EP-A-0517104, EP-A-0570838 und EP-A-0796851 beschrieben werden. Bekannt ist insbesondere das 2,4,6-Tris-[p-(2'-ethylhexyl-1'-oxy-carbonyl)anilino]-1,3,5-triazin, das vor allem unter der Handelsbezeichnung "UVINUL T 150" von der Gesellschaft BASF verkauft wird.

[0114] Vorteilhafterweise verwendet man ebenfalls die Derivate der Zimtsäure, wie z. B. das Isopentyl-4-methoxycinnamat, das 2-Ethylhexyl-4-methoxycinnamat, das Methyl-diisopropylcinnamat, das Isoamyl-4-methoxycinnamat, das Diethanolamin-4-methoxycinnamat.

[0115] Von den oben genannten Derivaten der Zimtsäure zieht man entsprechend dieser Erfindung insbesondere die Anwendung von 2-Ethylhexyl-p-methoxycinnamat vor, das vor allem unter der Handelsbezeichnung "PARSOL MCX" von der Gesellschaft GIVAUDAN verkauft wird.

[0116] Man kann ebenfalls das 2-Cyano-3,3-diphenylalkylacrylat und vorzugsweise das Octocryliden verwenden, das unter dem Namen UVINUL N 539 von der Gesellschaft BASF verkauft wird.

[0117] Als Lichtschutzmittel kann man vorteilhafterweise ebenfalls die Paraaminobenzoate oder Alkylparadimethylaminobenzoate oder Glycerinethyl-, -propyl oder -octyl verwenden. Man kann auch den 3,4'-Methylbenzylidenecampher, den 3-Benzylidenecampher und das 3,4'-Trimethylammoniummethylsulfat vom Benzylidenecampher und die 3-(4'Sulfobenzyliden)-camphersäure und deren Salze verwenden.

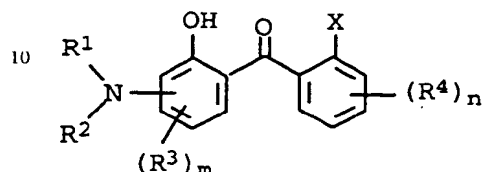
[0118] Als Lichtschutzmittel zieht man insbesondere das 2-Ethylhexyl-p-methoxycinnamat, die Triazinderivate und insbesondere das 2,4,6-Tris[p-(2'-ethylhexyl-1'-oxy-carbonyl)anilino]-1,3,5-triazin, die Salicylate und insbesondere die Methyl- oder Octylsalicylate, die Para-aminobenzoate oder Paradimethylaminobenzoate, das 2-Cyano-3,3-alkylphenylacrylat, die Nanopigmente von Metalloxiden oder deren Gemische vor.

[0119] Als Nanopigmente von Metalloxiden seien insbesondere Zinkoxide und Titandioxid genannt.

[0120] Bei den im folgenden durch Verweis auf veröffentlichte Patentanmeldung offenbarten Lichtschutzmitteln wurden die Indices wie in den ursprünglichen Patentanmeldungen beschrieben übernommen.

[0121] Die jeweiligen Definitionen der Reste (R_1 , R_2 etc.) beziehen sich somit immer auf die jeweils direkt voranstehende Formel.

[0122] Als Lichtschutzmittel kann man vorteilhafterweise die aminosubstituierten Hydroxybenzophenole der folgenden Formel einsetzen



in der die Variablen unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:

R^1 und R^2 Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_2 - C_{10} -Alkenyl, C_3 - C_{10} -Cycloalkyl, C_3 - C_{10} -Cycloalkenyl, wobei die Substituenten R^1 und R^2 gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an dem sie gebunden sind, einen 5- oder 6-Ring bilden können;

R^3 und R^4 C_1 - C_{20} -Alkyl, C_2 - C_{10} -Alkenyl, C_3 - C_{10} -Cycloalkyl, C_3 - C_{10} -Cycloalkenyl, C_1 - C_{12} -Alkoxy, C_1 - C_{20} -Alkoxycarbonyl, C_1 - C_{12} -Alkylamino, C_1 - C_{12} -Dialkylamino, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert, wasserlöslich machende Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einer Nitrilgruppe, Carboxylat-, Sulfonat- oder Ammoniumresten;

X Wasserstoff, $COOR^5$, $CONR^6R^7$;

R^5 bis R^7 Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_2 - C_{10} -Alkenyl, C_3 - C_{10} -Cycloalkyl, C_3 - C_{10} -Cycloalkenyl, $-(Y-O)_o-Z$, Aryl;

25 Y $-(CH_2)_2$ -, $-(CH_2)_3$ -, $-(CH_2)_4$ -, $-CH(CH_3)-CH_2$ -;

Z $-CH_2-CH_3$ -, $-CH_2-CH_2-CH_3$ -, $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ -, $-CH(CH_3)-CH_3$;

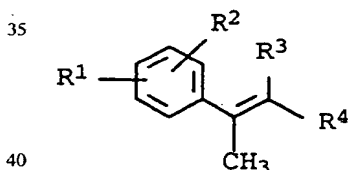
m 0 bis 3;

n 0 bis 4;

o 1 bis 20.

30 [0123] Diese aminosubstituierten Hydroxybenzophenole und ihre Herstellung sind beschrieben in der Patentanmeldung EP-A 1 046 391, S. 3, Z. 1-14, Z. 35, sowie Beispiele 1 bis 4.

[0124] Als Lichtschutzmittel kann man vorteilhafterweise die α -Methyl-Styrollderivate der folgenden Formel einsetzen



in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

R^1 C_4 - C_{10} -Alkoxy, C_1 - C_{12} -Alkylamino, C_1 - C_{12} -Dialkylamino, wasserlöslich machende Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Carboxylat-, Sulfonat- oder Ammoniumresten;

45 R^2 Wasserstoff, C_2 - C_{10} -Alkyl, C_1 - C_{12} -Alkoxy;

R^3 $COOR^5$, COR^5 , $CONR^5R^6$, CN;

R^4 $COOR^5$, COR^5 , $CONR^5R^6$, CN; wobei die Substituenten R^3 und R^4 jeweils gleich sind;

R^5 und R^6 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_2 - C_{10} -Alkenyl, C_3 - C_{10} -Cycloalkyl, C_3 - C_{10} -Cycloalkenyl, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert.

50 [0125] Besonders geeignet sind α -Methyl-Styrollderivate, bei denen die Substituenten folgende Bedeutung haben:

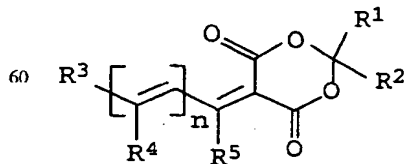
R^1 C_4 - C_6 -Alkoxy, wasserlöslich machende Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Carboxylat-, Sulfonat- oder Ammoniumresten;

R^2 Wasserstoff, C_2 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_8 -Alkoxy;

R^3 gleich;

55 R^4 CN.

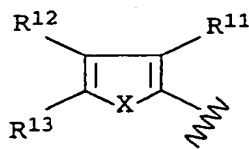
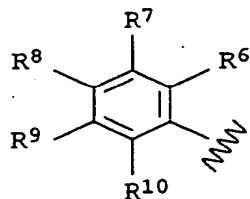
[0126] Als Lichtschutzmittel kann man vorteilhafterweise die Malonesterderivate der folgenden Formel einsetzen



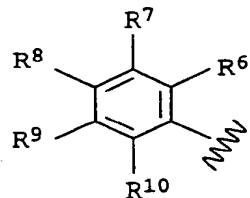
in der die Variablen unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:

R^1 und R^2 Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl,

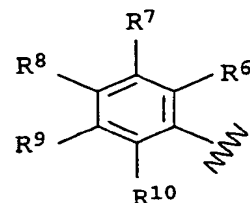
wobei R^1 und R^2 gemeinsam einen 5- bis 12-Ring bilden können;



R¹ Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl,



R⁵ Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, OH,



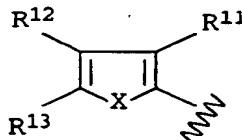
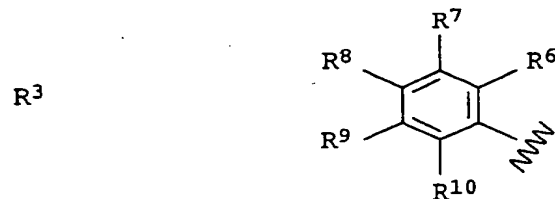
R⁶ bis R¹³ Wasserstoff, OH, C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkenyl, C₁-C₁₂-Alkoxy, C₁-C₂₀-Alkoxy-carbonyl, C₁-C₁₂-Alkylamino, C₁-C₁₂-Dialkylamino, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert, wasserlöslich machende Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Carboxylat-, Sulfonat- oder Ammoniumresten;

X O, S, NH;

n 0, 1.

[0127] Besonders geeignet sind Malonesterderivate, in der die Substituenten unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:

R¹ und R² C₁-C₂₀-Alkyl, wobei R¹ und R² gemeinsam einen 5- bis 12-Ring bilden können;



R⁵ Wasserstoff;

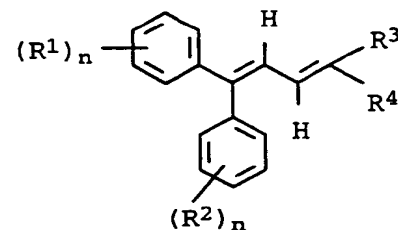
R⁶ bis R¹³ Wasserstoff, OH, C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₁₂-Alkoxy, C₁-C₁₂-Alkoxy-carbonyl, wasserlöslich machende Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Carboxylat-, Sulfonat- oder Ammoniumestern;

X O, S, NH;

n 0.

[0128] Diese Malonesterderivate und ihre Herstellung sind beschrieben in EP-A 0 945 125, S. 3, Z. 1 bis S. 11, Z. 55 sowie S. 13 Z. 49 bis S. 15 Z. 25.

[0129] Als Lichtschutzmittel kann man vorteilhafterweise die 4,4-Diarylbutadiene der folgenden Formel einsetzen



in der das Diensystem in der Z,Z; Z,E; E,Z oder E,E Konfiguration oder einer Mischung davon vorliegt und in der die Variablen unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:

R¹ und R² Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkenyl, C₁-C₁₂-Alkoxy, C₁-

C₂₀-Alkoxy-carbonyl, C₁-C₁₂-Alkylamino, C₁-C₁₂-Dialkyl-amino, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert, wasserlöslich machende Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Carboxylat-, Sulfonat- oder Ammoniumresten;

R³ Wasserstoff, COOR⁵, COR⁵, CONR⁵R⁶, CN;

5 R⁴ COOR⁶, COR⁶, CONR⁵R⁶;

R⁵ Wasserstoff, [X]₀-R⁷, C₁-C₆-Alkylen-SO₃Y, C₁-C₆-Alkylen-PO₃Y, C₁-C₆-Alkylen-N(R⁸)₃⁺ A⁻;

R⁶ [X]₀-R⁷, C₁-C₆-Alkylen-SO₃Y, C₁-C₆-Alkylen-PO₃Y, C₁-C₆-Alkylen-N(R⁸)₃⁺ A⁻;

X -CH₂-CH₂-Z-, -CH₂-CH₂-CH₂-Z-, -CH(CH₃)-CH₂-Z-, -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-Z-, -CH₂-CH(CH₂-CH₃)-Z-;

A Cl, Br, J, SO₄R⁹;

10 Y Wasserstoff, Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Li⁺, Al³⁺, N(R⁸)₄⁺;

Z O, NII;

R⁷ und R⁸ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₁-C₆-Acyl;

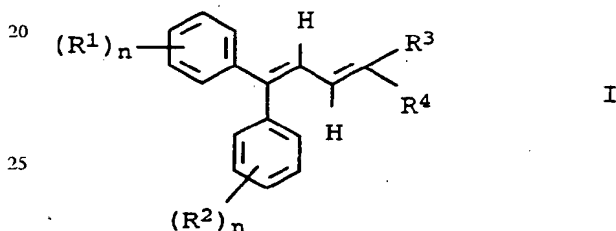
R⁹ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl;

n 1 bis 3;

15 o 1 bis 150.

[0130] Diese 4,4-Diarylbutadiene, ihre Herstellung sowie bevorzugte 4,4-Diarylbutadiene sind in der europäischen Patentanmeldung EP-A 0 967 200 auf S. 2, Z. 1 bis S. 13, Z. 42 sowie Beispiele 1 bis 3 beschrieben.

[0131] Als Lichtschutzmittel kann man vorteilhafterweise die 4,4-Diarylbutadiene der folgenden Formel einsetzen



in der das Diensystem in der Z,Z; Z,E; E,Z oder E,E Konfiguration oder einer Mischung davon vorliegt und in der die Variablen unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:

30 R¹ und R² Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkenyl, C₁-C₁₂-Alkoxy, C₁-C₂₀-Alkoxy-carbonyl, C₁-C₁₂-Alkylamino, C₁-C₁₂-Dialkylamino, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert, wasserlöslich machende Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Carboxylat-, Sulfonat- oder Ammoniumresten;

35 R³ Wasserstoff, COOR⁵, COR⁵, CONR⁵R⁶, CN, O=S(-R⁵)=O, O=S(-OR⁵)=O, R⁷O-P(-OR⁸)=O, C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, C₇-C₁₀-Bicycloalkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkenyl, C₇-C₁₀-Bicycloalkenyl, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert;

40 R⁴ COOR⁶, COR⁶, CONR⁵R⁶, CN, O=S(-R⁶)=O, O=S(-OR⁶)=O, R⁷O-P(-OR⁸)=O, C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, C₇-C₁₀-Bicycloalkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkenyl, C₇-C₁₀-Bicycloalkenyl, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert;

R⁵ bis R⁸ Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, C₇-C₁₀-Bicycloalkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkenyl, C₇-C₁₀-Bicycloalkenyl, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert;

n 1 bis 3;

45 wobei die Variablen R³ bis R⁸ untereinander, jeweils zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, gemeinsam einen 5- oder 6-Ring bilden können, der gegebenenfalls weiter anelliert sein kann.

[0132] Besonders geeignet sind 4,4-Diarylbutadiene, in der die Substituenten unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:

R¹ und R² Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₈-Alkoxy, C₁-C₁₂-Alkylamino, C₁-C₁₂-Dialkylamino, wasserlöslich machende Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Carboxylat-, Sulfonat- oder Ammoniumresten;

50 R³ Wasserstoff, COOR⁵, COR⁵, CONR⁵R⁶, CN, C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₇-C₁₀-Bicycloalkyl, Phenyl, Naphthyl, Thienyl, gegebenenfalls substituiert;

R⁴ COOR⁶, COR⁶, CONR⁵R⁶, CN,

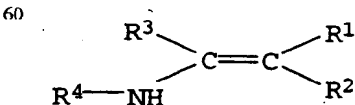
C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₇-C₁₀-Bicycloalkyl, Phenyl, Naphthyl, Thienyl, gegebenenfalls substituiert;

55 R⁵ und R⁶ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₇-C₁₀-Bicycloalkyl, Phenyl, Naphthyl, gegebenenfalls substituiert;

n 1 bis 3.

[0133] Diese 4,4-Diarylbutadiene sowie ihre Herstellung sind beschrieben in EP-A 0 916 335, S. 3, Z. 1 bis S. 14, Z. 47 sowie Beispiele 1 bis 3 (S. 18-41).

[0134] Als Lichtschutzmittel kann man vorteilhafterweise Verbindungen der folgenden Formel einsetzen



65 in der die C=C Doppelbindung in der E oder Z Konfiguration vorliegt und die Variablen folgende Bedeutung haben:

R¹ COOR⁵, COR⁵, CONR⁵R⁶, CN, O=S(-R⁵)=O, O=S(-OR⁵)=O, R⁷O-P(-OR⁸)=O;

R² COOR⁶, COR⁶, CONR⁵R⁶, CN, O=S(-R⁶)=O, O=S(-OR⁶)=O, R⁷O-P(-OR⁸)=O;

R³ Wasserstoff, einen gegebenenfalls substituierten aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen oder aromatischen

Rest mit jeweils bis zu 18 C-Atomen;

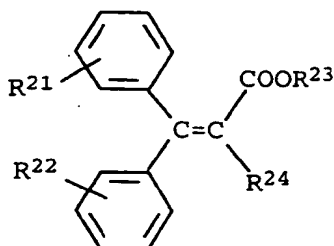
R⁴ einen gegebenenfalls substituierten aromatischen oder heteroaromatischen Rest mit 5 bis 12 Ringatomen;

R⁵ bis

R⁸ unabhängig voneinander Wasserstoff, einen offenkettigen oder verzweigten aliphatischen, araliphatischen, cycloaliphatischen oder gegebenenfalls substituierten aromatischen Rest mit jeweils bis zu 18 C-Atomen, wobei die Variablen R³ bis R⁸ untereinander, jeweils zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, gemeinsam einen 5- oder 6-Ring bilden können, der gegebenenfalls weiter anelliert sein kann.

[0135] Diese Verbindungen sowie ihre Herstellung sind beschrieben in EP-A 0 852 137, S. 2, Z. 50 bis S. 38, Z. 38 sowie Beispielen 1 bis 3 (S. 40-46), in EP-A 0 895 776 S. 4, Z. 1-29, 46-58, S. 4, Z. 1-24, Beispiele 1 bis 7, in EP-A 1 025 836, S. 2, Z. 5-36, Beispiel 1.

[0136] Als Lichtschutzmittel kann man vorteilhafterweise die 3,3-Diphenylacrylate der folgenden Formel einsetzen



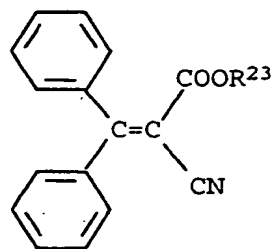
in der die Substituenten unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:

R²¹ und R²² Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₁₂-Alkoxy;

R²³ C₃-C₁₀-Cycloalkyl, gegebenenfalls substituiert;

R²⁴ Wasserstoff, CN.

[0137] Bevorzugt sind 3,3-Diphenylacrylate der folgenden Formel



in der

R²³ für C₃-C₁₀-Cycloalkyl, gegebenenfalls substituiert steht;

[0138] Als Alkylreste für R²¹ und R²² seien verzweigte oder unverzweigte C₁-C₁₂-Alkylketten, bevorzugt Methyl, Ethyl, n-Propyl, 1-Methylethyl, n-Butyl, 1-Methylpropyl-, 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, n-Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, n-Hexyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl, 1-Ethyl-2-methylpropyl, n-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, 1,1,3-Trimethylhexyl, 1,1,3,3-Tetramethylpentyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, 1-Methylundecyl, n-Dodecyl genannt.

[0139] Als Alkoxyreste für R²¹ und R²² kommen gradkettige und verzweigte Reste mit 1 bis 12 C-Atomen, bevorzugt mit 1 bis 8 C-Atomen in Betracht.

[0140] Beispielsweise sind zu nennen:

Methoxy-

Isopropoxy-

1-Methylpropoxy-

n-Pentoxy-

3-Methylbutoxy-

2,2-Dimethylpropoxy-

1-Methyl-1-ethylpropoxy-

Octoxy-

Ethoxy-

n-Propoxy-

n-Butoxy-

2-Methylpropoxy-

1,1-Dimethylpropoxy-

Hexoxy-

Heptoxy-

2-Ethylhexoxy-

[0141] Als Cycloalkylreste seien für R²³ C₃-C₁₀-Cycloalkylreste wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl genannt. Bevorzugt sind C₅-C₈-Cycloalkyl wie Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl

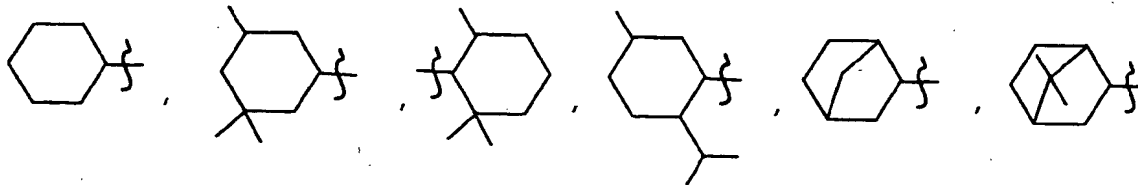
und Cyclooctyl, insbesondere Cyclopentyl und Cyclohexyl.

[0142] Die Cycloalkylreste können ggf. mit bis zu drei Resten u. a. Halogen z. B. Fluor, Chlor oder Brom, Cyano, Nitro, Amino, C₁-C₄-Alkylamino, C₁-C₄-Dialkylamino, Hydroxy, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiert sein oder 1 bis 3 Heteroatome wie Schwefel, Stickstoff, dessen freie Valenzen durch Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl abgesättigt sein können oder Sauerstoff im Ring enthalten.

[0143] Die Cycloalkylreste können auch als bicyclische Ringsysteme vorliegen.

[0144] Bevorzugte Substituenten am Cycloalkylring sind C₁-C₄-Alkylgruppen, insbesondere Methyl, Ethyl, n-Propyl, 1-Methylethyl, n-Butyl, 1-Methylpropyl-, 2-Methylpropyl-, 1,1-Dimethylethyl.

[0145] Als besonders bevorzugte Substituenten für R²³ sind die im folgenden aufgeführten Cycloalkylreste zu nennen.



[0146] Beispiele für 3,3-Diphenylacrylate sind

2-Cyan-3,3-diphenylacrylsäure-cyclopentylester

2-Cyan-3,3-diphenylacrylsäure-cyclohexylester

2-Cyan-3,3-diphenylacrylsäure-4'-tert.-butyl-cyclohexylester

2-Cyan-3,3-diphenylacrylsäure-norborneylester

2-Cyan-3,3-diphenylacrylsäure-2',2',6'-trimethyl-cyclohexylester

2-Cyan-3,3-diphenylacrylsäure-3',3',5'-trimethyl-cyclohexylester

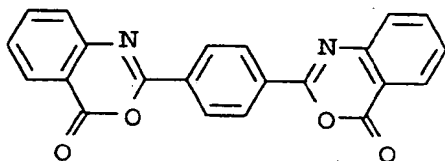
2-Cyan-3,3-diphenylacrylsäure-menthylester

[0147] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden als Lichtschutzmittel Kombinationen aus 3,3-Diphenylacrylaten und 4-tert.-Butyl-4'-methoxydibenzoylmethan eingesetzt.

[0148] Die vorliegende Erfindung umfasst die Erkenntnis, dass alle genannten Lichtschutzmittel in Kombination untereinander eingesetzt werden können. Die folgenden Kombinationen sind besonders bevorzugt:

Als Lichtschutzmittel kann man vorteilhafterweise die folgende Kombination einsetzen

A) wirksame Mengen der Verbindung der Formel

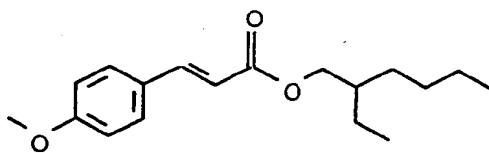


I,

und

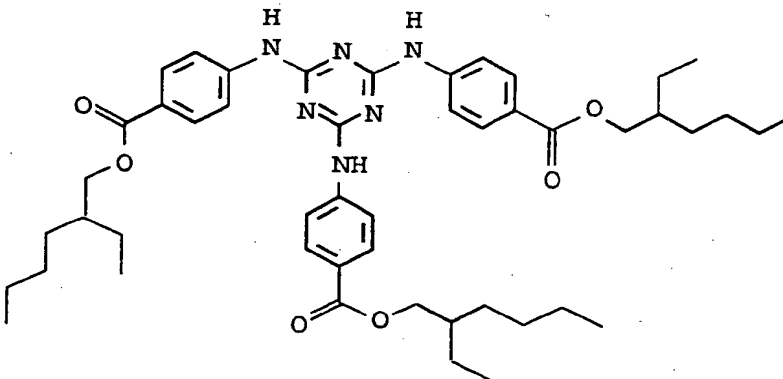
B) wirksame Mengen einer oder mehrerer Verbindungen, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus

Ba) der Verbindung der Formel II



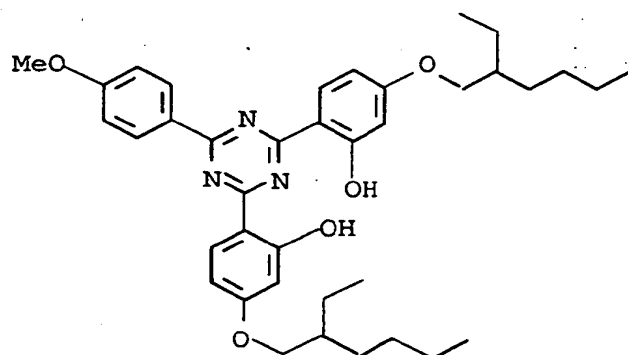
II,

Bb) der Verbindung der Formel III



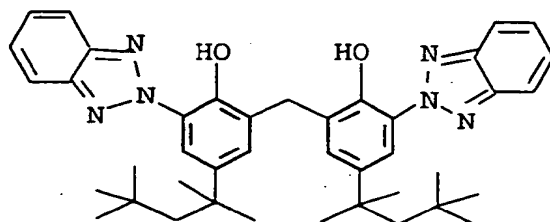
III,

Bc) der Verbindung der Formel IV



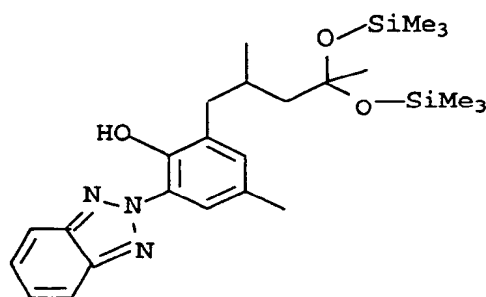
IV,

Bd) der Verbindung der Formel V



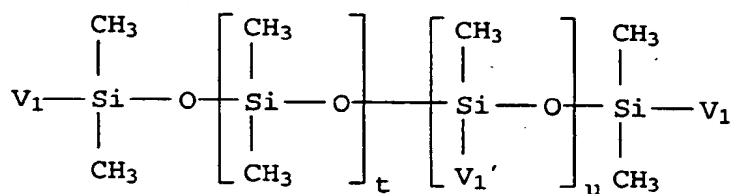
V,

Be) der Verbindung der Formel VI

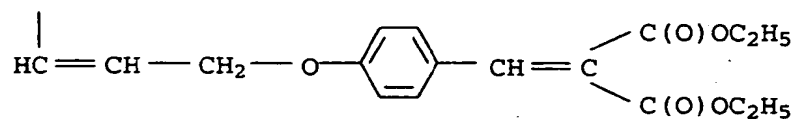
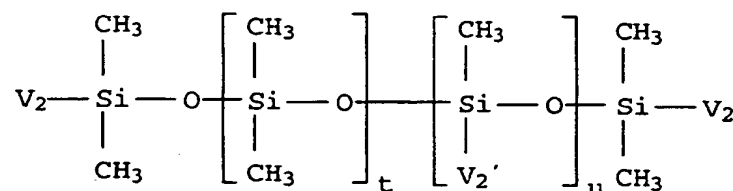


VI,

Bf) einem Organosiloxanbenzalmalonat der Formel VIIa

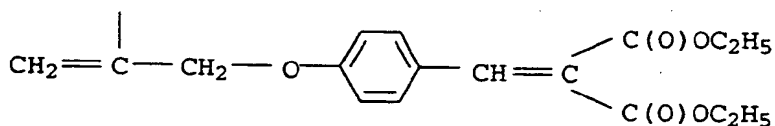


VIIa,

in der
V₁' die GruppeV₁ eine Methylgruppe oder V₁' bedeutet oder der Formel VIIb

VIIb,

in der V_2' die Gruppe der Struktur

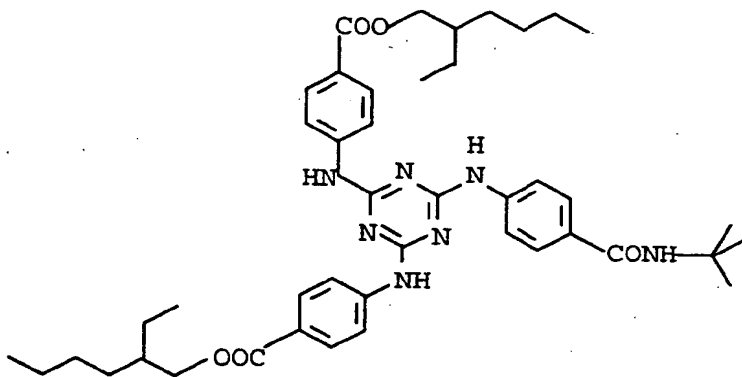


V_2 eine Methylgruppe oder V_2' bedeutet

oder Mischungen aus Verbindungen der Formeln VIIa und VIIb,

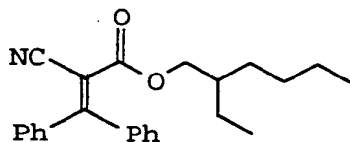
wobei t für einen Wert bis 100 und u für einen Wert bis 20 steht mit der Maßgabe, daß $u = 0$ ist, wenn $V_1 = V_1'$ und/oder $V_2 = V_2'$ ist und u einen Wert von 1 bis 20 bedeutet, wenn $V_1 = \text{CH}_3$ und/oder $V_2 = \text{CH}_3$ ist,

Bg) der Verbindung der Formel VIII



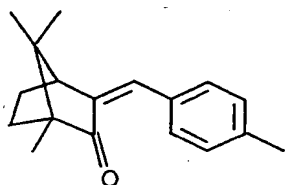
VIII,

Bh) der Verbindung der Formel IX



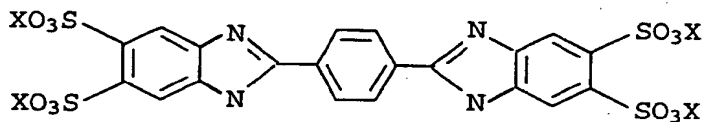
IX,

Bi) der Verbindung der Formel X



X,

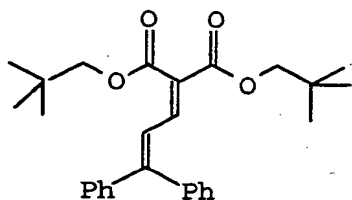
Bj) der Verbindung der Formel XI



XI,

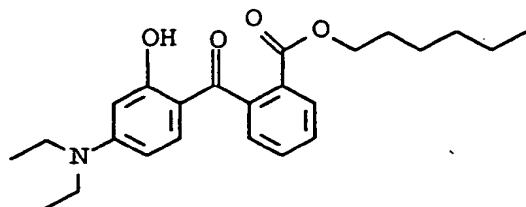
in der X Wasserstoff, Natrium, Kalium, Ammonium oder Triethanolammonium bedeutet,

Bk) der Verbindung der Formel XII



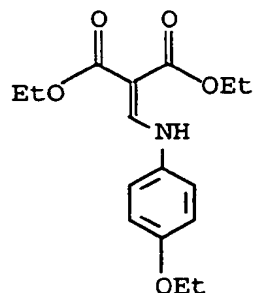
XII,

Bl) der Verbindung der Formel XIII



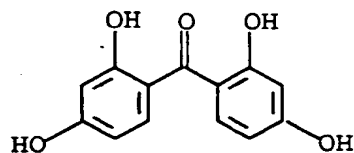
XIII.

Bm) der Verbindung der Formel XIV



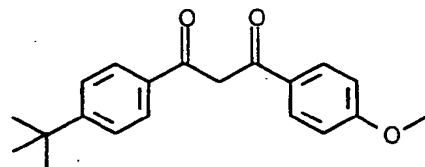
XIV,

Bn) der Verbindung der Formel XV



XV,

Bo) der Verbindung der Formel XVI



XVI und

Bp) Zinkoxid (XVII) und/oder Titandioxid (XVIII).

[0149] Die Verbindung der Formel I hat die CAS Nr. 018600-59-4 und ist unter dem Namen Cyasorb® 3638 (Cyasorb) als Stabilisator für Kunststoffe bekannt. Ferner ist sie in US 5,234,681 als Bestandteil kosmetischer Zubereitungen beschrieben. Darüber hinaus ist in Spalte 5 der genannten Patentschrift Zeilen 54 bis 58 erwähnt, daß es möglich ist, die Verbindungsgruppe, zu der die Verbindung der Formel I gehört, zusammen mit bekannten Ultraviolett-Absorbern zu verwenden. Es konnte jedoch aus diesen Angaben nicht geschlossen werden, daß mit bestimmten, ausgewählten UV-Absorbern besonders vorteilhafte Kombinationen erhalten werden können.

[0150] Die Verbindungen (B) sind sämtlich bekannt und werden im folgenden näher charakterisiert:

Ba) Die Verbindung der Formel II hat die CAS Nr. 5466-77-3 und wird unter dem Markennamen Uvinul® MC80 (BASF) vertrieben

Bb) Die Verbindung der Formel III hat die CAS Nr. 88122-99-0 und wird unter dem Markennamen Unvinul® T150 (BASF) vertrieben.

Bc) Die Verbindung der Formel IV hat die CAS Nr. 187393-00-6.

Bd) Die Verbindung der Formel V hat die CAS Nr. 103597-45-1 und wird unter dem Markennamen Tinosorb® M (CIBA) vertrieben.

Be) Die Verbindung der Formel VI hat die CAS Nr. 155633-54-8 und ist unter dem Markennamen Mexoryl® XL (CHIMEX) bekannt.

Bf) Die Verbindungen bzw. Gemische von Verbindungen der Formel VII sind aus EP-A 0920859 bekannt. Von den Verbindungen der Formeln VIIa und/oder VIIb kommen vor allem die mit den CAS Nummern 208391-15-5, 208391-15-5D, 177955-90-7, 177955-90-7D und 177995-90-7DP in Betracht.

Bg) Die Verbindung der Formel VIII hat die CAS Nr. 154702-15-5 und wird unter dem Markennamen Uvasorb® HEB (BV Sigma) vertrieben.

Bh) Die Verbindung der Formel IX hat die CAS Nr. 6197-30-4 und wird unter dem Markennamen Uvinul® N539 (BASF) vertrieben.

B) Die Verbindung der Formel X hat die CAS Nr. 36861-47-9 und wird unter dem Markennamen Uvinul MBC® 95 (BASF) vertrieben.

Bj) Die Verbindung der Formel XI hat die CAS Nr. 180898-37-7 (Haarmann & Reimer).

Bk) Die Verbindung der Formel XII ist aus EPA 916 335 bekannt.

Bl) Die Verbindung der Formel XIII ist aus DE-A 199 17 906 bekannt.

Bm) Die Verbindung der Formel XIV ist aus EP-A 895776 bekannt.

5 Bn) Die Verbindung der Formel XV hat die CAS Nr. 131-55-5 und wird unter dem Markennamen Uvinul® D50 (BASF) vertrieben.

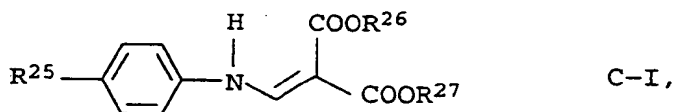
Bo) Die Verbindung der Formel XVI hat die CAS Nr. 70356-09-1.

Bp) Als ZnO und TiO₂ kommen die handelsüblich für kosmetische Zubereitungen verwendeten Pigmente in Betracht.

10 [0151] In den erfindungsgemäß zu verwendenden Lichtschutzmittelkombinationen können nicht nur einzelne der Verbindungen (Ba) bis (Bp), sondern auch Mischungen aus mehreren dieser Verbindungen enthalten sein.

[0152] Als Lichtschutzmittel kann man vorteilhafterweise die folgenden Kombinationen einsetzen:

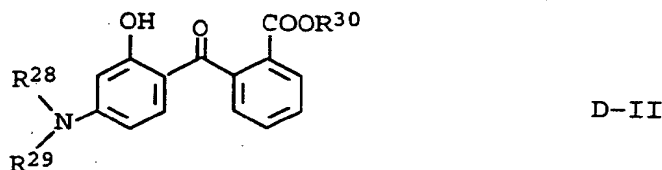
15 C) wirksamen Mengen mindestens einer der Verbindungen der Formel C-I



in der die Substituenten R²⁵ bis R²⁷ unabhängig voneinander C₁-C₈-Alkyl bedeuten und

D) wirksamen Mengen einer oder mehrerer Verbindungen, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus

Da) Hydroxybenzophenone der allgemeinen Formel D-II

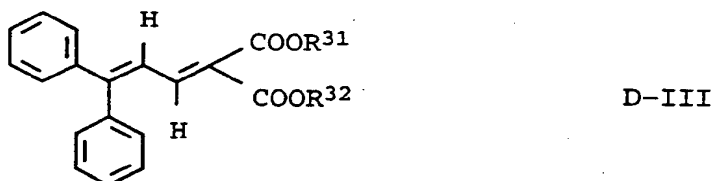


in der die Substituenten unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:

35 R²⁸ und R²⁹ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, wobei die Substituenten R²⁸ und R²⁹ gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an dem sie gebunden sind, einen 5- oder 6-Ring bilden können und

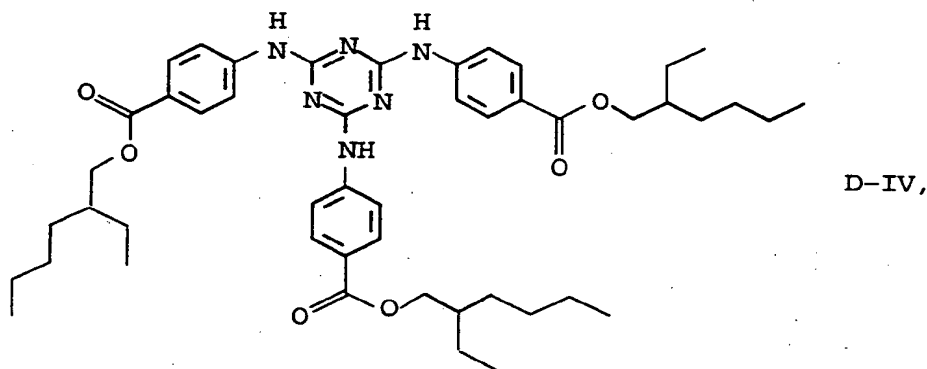
R³⁰ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl;

Db) Diarylbutadiene der Formel D-III

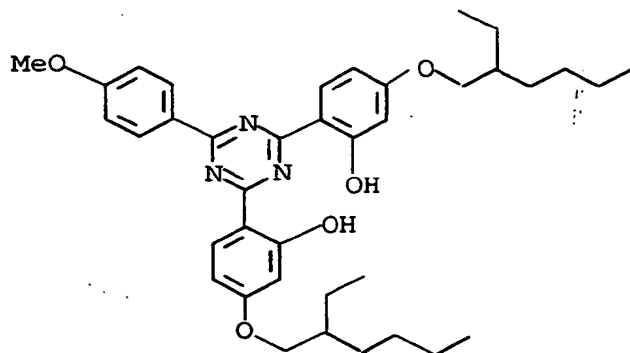


in der die Substituenten R³¹ und R³² unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl oder C₃-C₁₀-Cycloalkyl bedeuten können,

Dc) der Verbindung der Formel D-IV

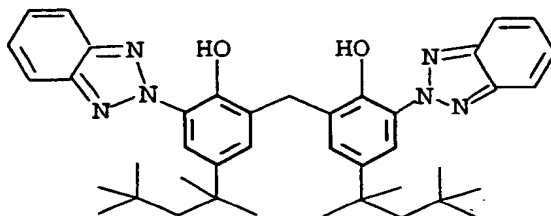


65 Dd) der Verbindung der Formel D-V



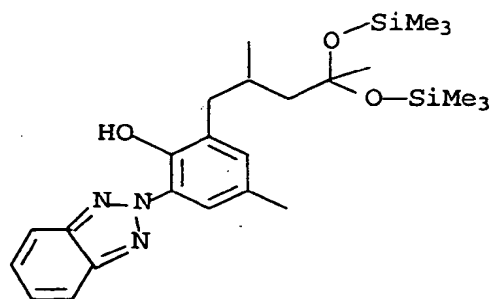
D-V,

De) der Verbindung der Formel D-VI



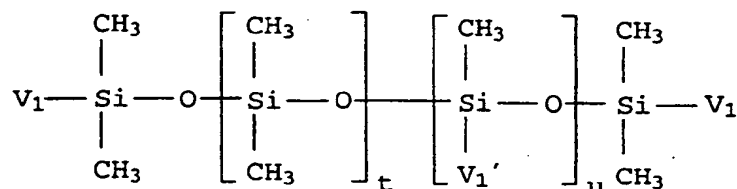
D-VI,

Di) der Verbindung der Formel D-VII

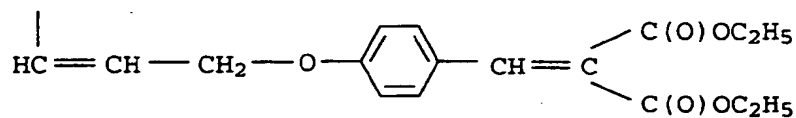
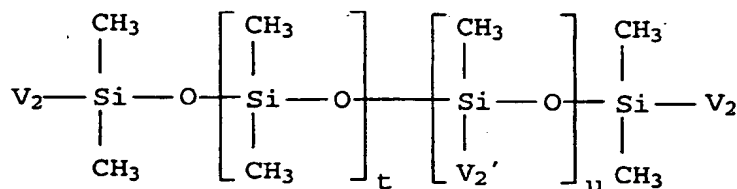


D-VII,

Dg) einem Organosiloxanbenzalmalonat der Formel D-VIIIa

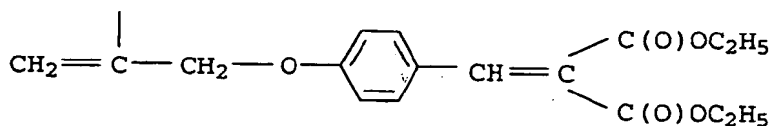


D-VIIIa,

in der
V₁' die GruppeV₁ eine Methylgruppe oder V₁' bedeutet oder der Formel D-VIIIb

D-VIIIb,

in der V_2' die Gruppe der Struktur

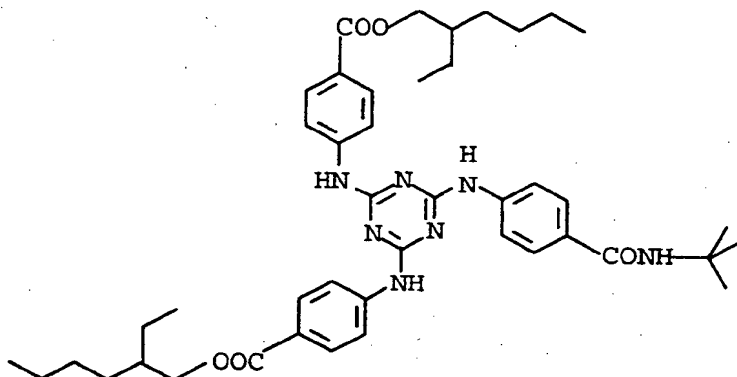


V_2 eine Methylgruppe oder V_2' bedeutet

oder Mischungen aus Verbindungen der Formeln D-VIIIa und D-VIIIb,

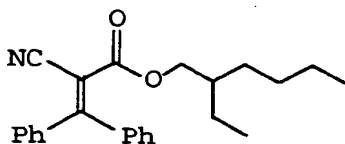
wobei t für einen Wert bis 100 und u für einen Wert bis 20 steht mit der Maßgabe, daß $u = 0$ ist, wenn $V_1 = V_1'$ und/oder $V_2 = V_2'$ ist und u einen Wert von 1 bis 20 bedeutet, wenn $V_1 = \text{CH}_3$ und/oder $V_2 = \text{CH}_3$ ist,

Dh) der Verbindung der Formel D-IX



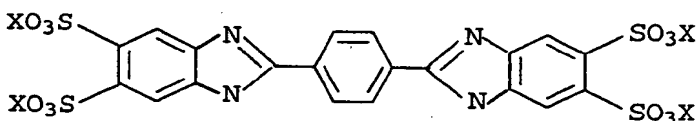
D-IX,

Di) der Verbindung der Formel D-X



D-X,

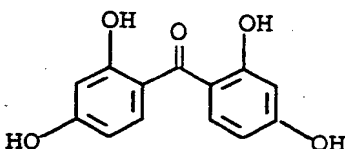
Dj) der Verbindung der Formel D-XI



D-XI,

in der X Wasserstoff, Natrium, Kalium, Ammonium oder Triethanolammonium bedeutet,

Dk) der Verbindung der Formel D-XII



D-XII,

[0153] Als Alkylreste R^{25} bis R^{27} in Verbindung C-I seien verzweigte oder unverzweigte C_1 - C_8 -Alkylketten, bevorzugt Methyl, Ethyl, n-Propyl, 1-Methylethyl, n-Butyl, 1-Methylpropyl-, 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, n-Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, n-Hexyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl, 1-Ethyl-2-methylpropyl, n-Heptyl oder n-Octyl genannt.

[0154] Als Alkylreste R^{28} , R^{29} und R^{30} der Verbindung D-II seien verzweigte oder unverzweigte C_1 - C_{12} -Alkylketten, bevorzugt Methyl, Ethyl, n-Propyl, 1-Methylethyl, n-Butyl, 1-Methylpropyl-, 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, n-Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, n-Hexyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl, 1-Ethyl-2-methylpropyl, n-Heptyl, n-Octyl oder 2-Ethylhexyl genannt.

[0155] Als besonders bevorzugte Alkylreste seien für R^{28} , R^{29} und R^{30} Methyl, Ethyl, n-Propyl, 1-Methylethyl, n-Bu-

tyl, 1-Methylpropyl-, 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, n-Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 2,2-Dimethylpropyl, 2-Ethylhexyl genannt.

[0156] Als Alkylreste R^{31} und R^{32} der Verbindung D-III seien verzweigte oder unverzweigte C_1 - C_{12} -Alkylketten, bevorzugt Methyl, Ethyl, n-Propyl, 1-Methylethyl, n-Butyl, 1-Methylpropyl-, 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, n-Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, n-Hexyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl, 1-Ethyl-2-methylpropyl, n-Heptyl, n-Octyl oder 2-Ethylhexyl genannt.

[0157] Als besonders bevorzugte Alkylreste seien für R^{31} und R^{32} Methyl, Ethyl, n-Propyl, 1-Methylethyl, n-Butyl, 1-Methylpropyl-, 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, n-Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 2,2-Dimethylpropyl, 2-Ethylhexyl genannt.

[0158] Als Cycloalkylreste seien für R^{28} bis R^{32} der Formeln D-II und D-III bevorzugt verzweigte oder unverzweigte C_3 - C_{10} -Cycloalkylketten wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, 1-Methylcyclopropyl, 1-Ethylcyclopropyl, 1-Propylcyclopropyl, 1-Butylcyclopropyl, 1-Pentylcyclopropyl, 1-Methyl-1-Butylcyclopropyl, 1,2-Dimethylcyclopropyl, 1-Methyl-2-Ethylcyclopropyl, Cyclooctyl, Cyclononyl oder Cyclodecyl genannt.

[0159] Als besonders bevorzugte Cycloalkylreste für R^{28} bis R^{32} seien C_3 - C_6 -Cycloalkylreste, ganz besonders bevorzugt Cyclopropyl, Cyclopentyl und Cyclohexyl genannt.

[0160] Die Verbindung der Formel C-I ist in US 6,069,170 als Bestandteil kosmetischer Zubereitungen beschrieben.

[0161] Die Verbindungen (D) sind sämtlich bekannt und werden im folgenden näher charakterisiert:

Da) Die Verbindung der Formel D-II ist aus EP-A-1 046 391 bekannt.

Db) Die Verbindung der Formel D-III ist aus EP-A-0 916335 bekannt.

Dc) Die Verbindung der Formel D-IV hat die CAS Nr. 88122-99-0 und wird unter dem Markennamen Uvinul® T150 (BASF) vertrieben.

Dd) Die Verbindung der Formel D-V hat die CAS Nr. 187393-00-6.

De) Die Verbindung der Formel D-VI hat die CAS Nr. 103597-45-1 und wird unter dem Markennamen Tinosorb® M (CIBA) vertrieben.

Df) Die Verbindung der Formel D-VII hat die CAS Nr. 155633-54-8 und ist unter dem Markennamen Mexoryl® XL (CHIMEX) bekannt.

Dg) Die Verbindungen bzw. Gemische von Verbindungen der Formel D-VIII sind aus EP-A 0920859 bekannt. Von den Verbindungen der Formeln D-VIIIa und/oder D-VIIIb kommen vor allem die mit den CAS Nummern 208391-15-5, 208391-15-5D, 177955-90-7, 177955-90-7D und 177995-90-7DP in Betracht.

Dh) Die Verbindung der Formel D-IX hat die CAS Nr. 154702-15-5 und wird unter dem Markennamen Uvasorb® HEB (BV Sigma) vertrieben.

Di) Die Verbindung der Formel D-X hat die CAS Nr. 6197-30-4 und wird unter dem Markennamen Uvinul® N539 (BASF) vertrieben.

Dj) Die Verbindung der Formel D-XI hat die CAS Nr. 180898-37-7 (Haarmann & Reimer).

Dk) Die Verbindung der Formel D-XII hat die CAS Nr. 131-55-5 und wird unter dem Markennamen Uvinul® D50 (BASF) vertrieben.

[0162] In den erfindungsgemäß zu verwendenden Lichtschutzmittelkombinationen können nicht nur einzelne der Verbindungen (Da) bis (Dk), sondern auch Mischungen aus mehreren dieser Verbindungen enthalten sein.

[0163] Die kosmetischen Zusammensetzungen nach der Erfindung können als Lichtschutzmittel ebenfalls Pigmente oder auch Nanopigmente (mittlere Größe der Primärteilchen: im Allgemeinen zwischen 5 nm und 100 nm, vorzugsweise zwischen 10 nm und 50 nm) von umhüllten oder nicht-umhüllten Metalloxiden enthalten, wie zum Beispiel Nanopigmente vom Titanoxid (amorph oder kristallisiert in Form von Rutil und/oder Anatas), Eisen, Zink, Zirkonium oder Cerium, die alle an sich bekannte UV-Lichtschutzmittel sind. Klassische Umhüllungsmittel sind im Übrigen Aluminiumoxid und/oder Aluminiumstearat. Derartige Nanopigmente von umhüllten oder nicht-unhüllten Metalloxiden werden insbesondere in den Patentanmeldungen EP-A-0518772 und EP-A-0518773 beschrieben.

[0164] Die Zusammensetzung enthält vorteilhafterweise in relativen Gewichtsprozenten zwischen 0,1 und 20% Lichtschutzmittel und vorzugsweise zwischen 0,2 und 10%.

[0165] Ein bevorzugtes Haarbehandlungsmittel enthält:

A1) 0,2 bis 20 Gew.-% mindestens eines in Wasser löslichen oder dispergierbaren Polymers, wie in einem der Ansprüche 1 bis 9 definiert,

A2) 0,1 bis 20 Gew.-% mindestens eines Lichtschutzmittels

B) 30 bis 99,5 Gew.-%, bevorzugt 40 bis 99 Gew.-%, wenigstens eines Lösungsmittels, ausgewählt unter Wasser, wassermischbaren Lösungsmitteln und Mischungen davon,

C) 0 bis 70 Gew.-% eines Treihmittels,

D) 0 bis 10 Gew.-% mindestens eines von A) verschiedenen, in Wasser löslichen oder dispergierbaren Haarpolymers,

E) 0 bis 0,3 Gew.-% mindestens eines wasserunlöslichen Silicons,

F) 0 bis 0,5 Gew.-% mindestens eines Wachses, insbesondere eines Fettsäureamids,

sowie übliche Zusatzstoffe.

[0166] Das erfindungsgemäße Mittel kann als Komponente D) mindestens ein anderes, in Wasser lösliches oder dispergierbares Haarpolymer enthalten. Der Anteil dieser Komponente beträgt dann im Allgemeinen etwa 0,1 bis 10 Gew.-%

%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels. Bevorzugt können dabei wasserlösliche oder wasserdispergierbare Polyurethane eingesetzt werden, die gewünschtenfalls zusätzlich Siloxangruppen einpolymerisiert enthalten.

[0167] Das erfindungsgemäße Mittel kann als Komponente E) mindestens ein wasserunlösliches Silicon, insbesondere ein Polydimethylsiloxan, z. B. die Abil®-Typen der Fa. Goldschmidt, enthalten. Der Anteil dieser Komponente beträgt dann im Allgemeinen etwa 0,0001 bis 0,2 Gew.-%, bevorzugt 0,001 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels.

[0168] Bevorzugt wird als Komponente F) wenigstens ein Fettsäureamid, wie z. B. Erucasäureamid, eingesetzt.

[0169] Das erfindungsgemäße Mittel kann zusätzlich gegebenenfalls einen Entschäumer, z. B. auf Silicon-Basis, enthalten. Die Menge des Entschäumers beträgt im Allgemeinen bis zu etwa 0,001 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Mittels.

[0170] Die erfindungsgemäßen Mittel besitzen den Vorteil, dass sie einerseits den Haaren die gewünschte Festigkeit verleihen und andererseits die Polymere leicht auswaschbar (redispersierbar) sind. Dem Haar wird im Allgemeinen ein natürliches Aussehen und Glanz verliehen, auch wenn es sich um von Natur aus besonders kräftiges und/oder dunkles Haar handelt.

Beispiele

Beispiele 1 bis 25

Lösungspolymerisation (Beispiel 13)

Zulauf 1: 640 g Monomergemisch aus 590 g Vinylpyrrolidon und 50 g N-[3-(dimethylamino)propyl]acrylamid (DMPMA)

Zulauf 2: 350 g Monomergemisch aus 250 g tert.-Butylacrylat, 50 g N,N-Dimethylaminopropylacrylamid und 50 g Stearylmetacrylat

Zulauf 3: 2,5 g 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril) in 300 g Ethanol

Zulauf 4: 7,5 g 2,5-Bis(tert.-butylperoxy-2,5-dimethylhexan) (Trigonox® 101 der Fa. Akzo Nobel) in 500 g Ethanol

Zulauf 5: 104 g Phosphorsäure (50%ig in Ethanol)

[0171] In einer Rührapparatur mit Rückflusskühler und drei separaten Zulaufvorrichtungen wurden 128 g von Zulauf 1, 35 g von Zulauf 2, 20 g von Zulauf 3 und 10 g ethoxiliertes Polysiloxan (Belsil® DMC 6031 der Fa. Wacker) und 200 g Ethanol vorgelegt und die Mischung unter Rühren auf ca. 75°C aufgeheizt. Nach dem Anpolymerisieren, erkennbar an einer beginnenden Viskositätssteigerung, wurde der Rest von Zulauf 1 innerhalb von einer Stunde, der Rest von Zulauf 2 innerhalb von vier Stunden und der Rest von Zulauf 3 innerhalb von fünf Stunden zugegeben, wobei die Innentemperatur auf ca. 80°C erhöht wurde. Nach dem Ende der Zugabe wurde noch ca. zwei Stunden bei dieser Temperatur nachpolymerisiert.

[0172] Zur Verringerung des Restmonomergehaltes wird anschließend der Zulauf 4 innerhalb von zwei Stunden zugegeben und die Reaktionsmischung 10 Stunden bei 130°C unter Eigendruck nachpolymerisiert. (Alternativ kann man den Restmonomergehalt auch durch Zugabe von Wasser und Phosphorsäure und anschließendes Erwärmen auf Temperaturen bis 100°C erreichen, wobei man die Phosphorsäure in einer Menge zugibt, bis ein pH-Wert im Bereich von 4,5 bis 5,5 erreicht ist (entsprechend einer Neutralisation des eingesetzten DMPMA von 80 bis 120 Mol-%). Vorzugsweise führt man dann eine Wasserdampfdestillation durch, bis eine Innentemperatur von etwa 100°C erreicht ist.)

[0173] Nach dem Abkühlen neutralisiert man den Ansatz durch Zugabe von Zulauf 5 innerhalb von 30 Minuten unter Rühren.

[0174] Die ethanolischen Produktlösungen können gewünschtenfalls nach der Neutralisation mit Wasser versetzt und der Alkohol kann durch Abdestillieren entfernt werden. Dabei werden wässrige (Mikro-)dispersionen erhalten. Pulverförmige Produkte können durch Sprühtrocknen oder Gefriertrocknen erhalten werden.

[0175] Analog dieser Herstellungsvorschrift wurden auch die Polymere 1 bis 12 und 14 bis 33 hergestellt.

[0176] Alle Polymere der folgende Tabelle 1 weisen K-Werte (gemessen in 1%iger ethanolischer Lösung) im Bereich von 37 bis 45 auf.

Tabelle 1

Bsp. Nr.	TBA 1)	nBA 2)	SMA 3)	LA 4)	MAS 5)	VP 6)	VFA 7)	DMA PMA 8)	Siloxan 9)	AA 10)	VI 11)
1	10	--	--	--	--	80	--	10**)	--	--	--
2	25	--	--	--	--	65	--	10*)	--	--	--
3	30	--	--	--	--	60	--	10**)	--	--	--
4	15	--	5	--	--	65	--	15*)	--	--	--
5	15	--	--	5	--	64	--	15*)	1	--	--
6	25	--	--	--	--	65	--	10*)	--	--	--
7	25	--	--	--	--	55	--	20*)	--	--	--
8	25	--	--	--	--	55	--	17*)	3	--	--
9	25	10	--	--	--	50	--	15*)	--	--	--
10	30	--	--	--	--	60	--	10*)	--	--	--
11	30	--	--	--	--	50	--	20*)	--	--	--
12	30	--	--	--	--	59	--	10*)	1	--	--
13	25	--	--	5	--	59	--	10*)	1	--	--
14	40	--	--	--	6	40	--	12*)	2	--	--
15	40	--	--	--	--	50	--	10*)	--	--	--
16	40	--	--	--	--	50	--	10**)	--	--	--
17	40	--	--	--	--	49,5	--	10**)	0,5	--	--
18	49	--	--	--	--	35	--	15*)	1	--	--
19	49	--	--	--	5	30	--	15*)	1	--	--
20	30	19	--	--	5	27	--	17*)	2	--	--
21	20	--	--	--	--	70	--	10*)	--	--	--
22	20	--	--	--	4	65	--	8*)	3	--	--
23	20	--	--	--	3,5	--	70	6,5*)	--	--	--
24	30	--	--	--	7	--	50	13*)	--	--	--
25	32	--	--	--	8	--	40	16*)	4	--	--
26	40	--	--	--	5	38	--	10	7	--	--

Bsp. Nr.	TBA 1)	nBA 2)	SMA 3)	LA 4)	MAS 5)	VP 6)	VFA 7)	DMA PMA 8)	Siloxan 9)	AA 10)	VI 11)
27	40	--	--	--	4/3***)	38	--	8	7	--	--
28	32	--	8	--	3/9***)	35	--	6	7	--	--
29	30	--	--	--	5	20	--	10	5	--	--
30	40	--	--	--	4/3 ***)	20	--	8	7	18	--
31	20	--	--	--	2/10***)	20	--	4	4	40	--
32	20	--	--	--	5	20	--	10	4,5	--	--
33	10	--	--	--	9	60	--	--	--	70,7	10

*) neutralisiert mit H_3PO_4 , Neutralisationsgrad ca. 90 %

**) anstelle der Zugabe von Phosphorsäure wurde das einpolymerisierte DMAPMA durch Zugabe von 0,9 bis 1 Äquivalenten Diethylsulfat, bezogen auf DMAPMA, bei 40°C (ca. 1 h) quaternisiert.

***) nicht neutralisiert/neutralisiert mit KOH

Verwendete Abkürzungen

1) TBA = tert.-Butylacrylat

2) nBA = n-Butylacrylat

3) SMA = Stearylmethacrylat

4) LA = Laurylacrylat

5) MAS = Methacrylsäure

6) VP = N-Vinylpyrrolidon

7) VFA = N-Vinylformamid

8) DMAPMA = N-[3-(dimethylamino)propyl]methacrylamid

9) Siloxan = ethoxiliertes Polysiloxan (Belsil® DMC 6031 der Fa. Wacker)

10) AA = Acrylamid

11) VI = Vinylimidazol

Sonnenschutz-Gel

Phase A

- 1,00 PEG-40 Hydrogenated Castor Oil
 8,00 Octyl Methoxycinnamate (Uvinul MC 80™ von BASF)
 5,00 Octocrylene (Uvinul N 539™ von BASF)
 0,80 Octyl Triazone (Uvinul T 150™ von BASF)
 2,00 Butyl Methoxydibenzoylmethane (Uvinul BMBM™ von BASF)
 2,00 Tocopheryl Acetate
 q. s. Parfümöl

Phase B

- 2,50 Polymer nach Beispiel 26
 0,30 Acrylates/C₁₀₋₃₀ Alkyl Acrylate Crosspolymer
 0,20 Carbomer
 5,00 Glycerin
 0,20 Disodium EDTA
 q. s. Konservierungsmittel
 72,80 dest. Wasser

Phase C

- 0,20 Sodium Hydroxide

Herstellung

[0177] Die Komponenten der Phase A mischen. Phase B quellen lassen und unter Homogenisieren in Phase A einrühren. Mit Phase C neutralisieren und erneut homogenisieren.

Sonnenschutzemulsion mit TiO₂ und ZnO₂

5

Phase A

6,00 PEG-7 Hydrogenated Castor Oil	10
2,00 PEG-45/Dodecyl Glycol Copolymer	
3,00 Isopropyl Myristate	
8,00 Jojoba (Buxus Chinensis) Oil	
4,00 Octyl Methoxycinnamate (Uvinul MC 80)	
2,00 4-Methylbenzylidene Camphor (Uvinul MBC 95)	15
3,00 Titanium Dioxide, Dimethicone	
1,00 Dimethicone	
5,00 Zinc Oxide, Dimethicone	

Phase B

20

2,00 Polymer nach Beispiel 26	
0,20 Disodium EDTA	
5,00 Glycerin	
q. s. Konservierungsmittel	25
58,80 dest. Wasser	

Phase C

q. s. Parfümöl	30
----------------	----

Herstellung

[0178] Die Phasen A und B getrennt auf ca. 85°C erwärmen. Phase B in Phase A einrühren und homogenisieren. Abkühlen auf ca. 40°C, Phase C hinzugeben und nochmals kurz homogenisieren.

35

Sun Protection Lotion

Phase A

40

6,00 Octyl Methoxycinnamate (Uvinul MC 80™ von BASF)	
2,50 4-Methylbenzylidene Camphor (Uvinul MBC 95™ von BASF)	
1,00 Octyl Triazone (Uvinul T 150™ von BASF)	
2,00 Butyl Methoxydibenzoylmethane (Uvinul BMBM™ von BASF)	
2,00 PVP/Hexadecene Copolymer	45
5,00 PPG-3 Myristyl Ether	
0,50 Dimethicone	
0,10 BHT, Ascorbyl Palmitate, Citric Acid, Glyceryl Stearate, Propylene Glycol	
2,00 Cetyl Alcohol	
2,00 Potassium Cetyl Phosphate	50

Phase B

2,50 Polymer nach Beispiel 26	
5,00 Propylene Glycol	55
0,20 Disodium EDTA	
q. s. Konservierungsmittel	
63,92 dest. Wasser	

Phase C

60

5,00 Mineral Oil	
0,20 Carbomer	

Phase D

65

0,08 Sodium Hydroxide	
-----------------------	--

Phase E

q. s. Parfümöl

5

Herstellung

[0179] Die Phasen A und B getrennt auf ca. 80°C erwärmen. Phase B unter Homogenisieren in Phase A einrühren, kurz nachhomogenisieren. Phase C anschlämmen, in Phase AB einrühren, mit Phase D neutralisieren und nachhomogenisieren. Abkühlen auf ca. 40°C, Phase E zugeben, nochmals homogenisieren.

10

Lippenpflegecreme

Phase A

- 15 5,00 Polybutene
10,00 Cetearyl Octanoate

Phase B

- 20 0,10 Carbomer

Phase C

- 2,00 Cetareth-6
25 2,00 Cetareth-25
2,00 Glyceryl Stearate
2,00 Cetyl Alcohol
1,00 Dimethicone
1,00 Benzophenone-3
30 0,20 Bisabolol
6,00 Mineral Oil

Phase D

- 35 8,00 Polymer nach Beispiel 26
3,00 Panthenol
3,00 Propylene Glycol
q. s. Konservierungsmittel
54,00 dest. Wasser

40

Phase E

0,10 Triethanolamine

45

Phase F

0,50 Tocopheryl Acetate
0,10 Tocopherol
q. s. Parfümöl

50

Herstellung

- 55 [0180] Phase A klar lösen. Phase B dazugeben und homogenisieren. Phase C addieren und schmelzen bei 80°C. Phase D auf 80°C erwärmen. Phase D zu Phase ABC geben und homogenisieren. Abkühlen auf ca. 40°C, Phase E und Phase F zugeben, nochmals homogenisieren.

Glänzender Lippenstift

Phase A

60

- 5,30 Candelilla (Euphorbia Cerifera) Wax
1,10 Bees Wax
1,10 Microcrystalline Wax
2,00 Cetyl Palmitate
65 3,30 Mineral Oil
2,40 Castor Oil, Glyceryl Ricinoleate, Octyldodecanol, Carnauba, Candelilla Wax,
0,40 Bisabolol
16,00 Cetearyl Octanoate

2,00 Hydrogenated Coco-Glycerides
 q. s. Konservierungsmittel
 1,00 Polymer nach Beispiel 26
 60,10 Castor (Ricinus Communis) Oil
 0,50 Tocopheryl Acetate

5

Phase B

0,80 C.I. 14 720 : 1, Acid Red 14 Aluminum Lake

10

Phase C

4,00 Mica, Titanium Dioxide

Herstellung

15

[0181] Die Komponenten der Phase A einwiegen und aufschmelzen. Phase B homogen einarbeiten. Phase C zugeben und unterrühren. Unter Rühren auf Raumtemperatur abkühlen.

Aerosol-Haarspray mit UV-Schutz

20

Phase A

6,00 Polymer nach Beispiel 26
 0,50 Uvinul M 40; INCI Benzophenone-3
 53,50 Ethanol abs.

25

Phase B

40,00 Dimethylether

30

Herstellung

[0182] Die Komponenten der Phase A mischen und rühren, bis alles gelöst ist. Mit Phase B abfüllen.

35

Pumpspray mit US-Schutz

14,00 Polymer nach Beispiel 26
 0,80 Uvinul MC 80; INCI Ethylhexyl Methoxycinnamate
 83,54 Ethanol abs.

40

Herstellung

[0183] Die Komponenten mischen und rühren, bis alles gelöst ist.

45

Schaumfestiger mit Lichtschutz

Phase A

10,00 Polymer nach Beispiel 26
 0,50 Luvisquat Mono CP; INCI Hydroxyethyl Cetyldimonium Phosphate
 1,00 Uvinul P 25; INCI PEG-25 PABA
 q. s. Parfümöl
 q. s. Cremophor RH 40; INCI PEG-40 Hydrogenated Castor Oil
 q. s. Konservierungsmittel
 78,50 Wasser

50

55

Phase B

10,00 Propan/Butan 3,5 bar (20°C)

60

Herstellung

[0184] Phase A zusammenwiegen, rühren bis gelöst. Mit Phase B abfüllen.

65

Haarfestigergel mit Lichtschutz

Phase A

- 5 A 0,60 Carbopol 940; INCI Carbomer
50,00 Wasser

Phase B

- 10 1,00 Neutrol TE, INCI Tetrahydroxypropyl Ethylenediamine

Phase C

- 0,70 Cremophor RH 410, INCI PEG-40 Hydrogenated Castor Oil
15 q. s. Parfümöl
15,00 Ethanol 96%
25,70 Wasser

Phase D

- 20 5,00 Polymer nach Beispiel 26
2,00 Uvinul P 25; INCI PEG-25 PABA

Herstellung

- 25 **[0185]** Phase A quellen lassen und mit Phase B neutralisieren. Phase C lösen und in Phase A + B einrühren. Phase D hinzugeben.

Shampoo mit Lichtschutz

Phase A

- 40,00 Texapon NSO; INCI Sodium Laureth Sulfate
10,00 Tego Betain L 7; INCI Cocamidopropyl Betaine
35 10,00 Rewopol SB FA 30; INCI Disodium Laureth Sulfosuccinate
2,50 Euperlan PK 771; INCI Sodium Laureth Sulfate, Glycol Distearate, Cocamide MEA, Laureth-10
q. s. Parfümöl
0,50 Uvinul MC 80; INCI Ethylhexyl Methoxycinnamate

Phase B

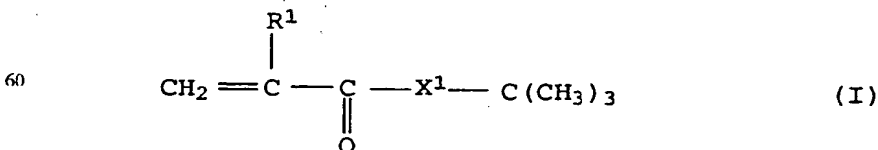
- 40 35,30 Wasser
0,2 Polymer nach Beispiel 26
q. s. Konservierungsmittel
45 1,50 Natriumchlorid; INCI Sodium Chloride

Herstellung

- 50 **[0186]** Die Komponenten der Phase A einwiegen und lösen. Die Komponenten der Phase B nacheinander zugeben und lösen.

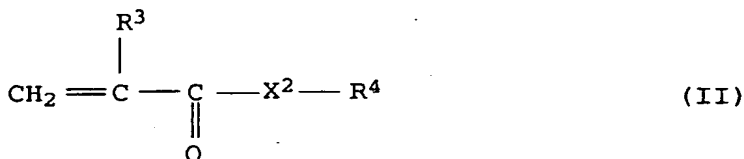
Patentansprüche

- 55 1. Kosmetisches Mittel, enthaltend wenigstens ein Lichtschutzmittel und wenigstens ein wasserlösliches oder was-
serdispergierbares Polymer, das
a) 5 bis 50 Gew.-% wenigstens eines α,β -ethylenisch ungesättigten Monomers der allgemeinen Formel I



- 65 worin
R¹ für Wasserstoff oder C₁- bis C₈-Alkyl steht, und
X¹ für O oder NR² steht, wobei R² für Wasserstoff, C₁- bis C₈-Alkyl oder C₅- bis C₈-Cycloalkyl steht,
b) 25 bis 90 Gew.-% wenigstens eines N-Vinylamids und/oder N-Vinylactams,
c) 0,5 bis 30 Gew.-% wenigstens einer Verbindung mit einer radikalisch polymerisierbaren, α,β -ethylenisch

ungesättigten Doppelbindung und mindestens einer kationogenen und/oder kationischen Gruppe pro Molekül,
d) 0 bis 30 Gew.-% wenigstens eines α,β -ethylenisch ungesättigten Monomers der allgemeinen Formel II



worin

R^3 für Wasserstoff oder C_1 - bis C_8 -Alkyl steht,

X^2 für O oder NR^5 steht, wobei R^5 für Wasserstoff, C_1 - bis C_8 -Alkyl oder C_5 - bis C_8 -Cycloalkyl steht, und

R^4 für Wasserstoff oder einen linearen C_1 - bis C_{22} -Alkylrest steht,

eingebaut enthält, und die Salze davon.

2. Mittel nach Anspruch 1, wobei das wasserlösliche oder wasserdispergierbare Polymer wenigstens ein Monomer d) der Formel II mit $\text{X}^2 = \text{O}$ und $\text{R}^4 = \text{H}$ in einer Menge von 0,1 bis 20 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge der Monomere a), b), c) und d) einpolymerisiert enthält.

3. Mittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Polymer wenigstens eine weitere Komponente, die ausgewählt ist unter

e) von d) verschiedenen Verbindungen mit einer radikalisch polymerisierbaren α,β -ethylenisch ungesättigten Doppelbindung und mindestens einer anionogenen und/oder anionischen Gruppe pro Molekül,

f) vernetzend wirkenden Monomeren mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten, nicht konjugierten Doppelbindungen,

g) von a) bis f) verschiedenen radikalisch polymerisierbaren Monomeren,

und Mischungen davon, einpolymerisiert enthält.

4. Mittel nach einem der vorliegenden Ansprüche, wobei das Polymer 0,1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomere a), b), c) und d), wenigstens eines Monomers der allgemeinen Formel II mit $\text{X}^2 = \text{O}$ und $\text{R}^4 = \text{H}$ einpolymerisiert enthält.

5. Mittel nach einem der vorliegenden Ansprüche, wobei das Polymer

10 bis 50 Gew.-% wenigstens eines Monomers der Formel I,

25 bis 70 Gew.-% wenigstens eines N-Vinylamids und/oder N-Vinylactams,

3 bis 20 Gew.-% wenigstens einer Verbindung mit einer radikalisch polymerisierbaren, α,β -ethylenisch ungesättigten Doppelbindung und mindestens einer kationischen und/oder kationogenen Gruppe pro Molekül,

1 bis 10 Gew.-% wenigstens einer Verbindung der Formel II mit $\text{X}^2 = \text{O}$ und $\text{R}^4 = \text{H}$,

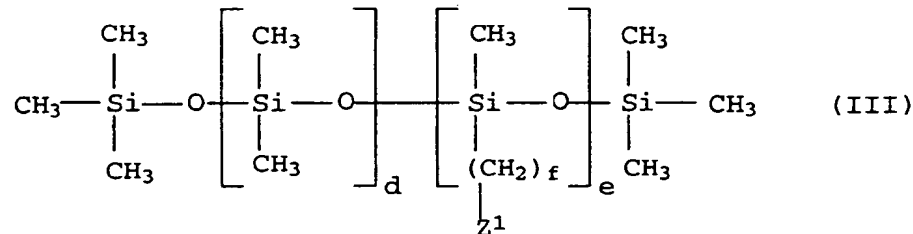
1 bis 20 Gew.-% wenigstens eines Polyalkylenoxidgruppenhaltigen Polysiloxans und gegebenenfalls

0 bis 25 Gew.-% einer oder mehrerer Verbindungen der Formel II mit $\text{R}^4 \neq \text{H}$, wenn $\text{X}^2 = \text{O}$,

einpolymerisiert enthält, wobei die Gewichtsanteile sich zu 100 Gew.-% addieren.

6. Mittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, das zusätzlich wenigstens ein Polyalkylenoxidgruppenhaltiges Polysiloxan enthält.

7. Mittel nach Anspruch 6, wobei das Polysiloxan ausgewählt ist unter Verbindungen der allgemeinen Formel III



worin

die Reihenfolge der Siloxaneinheiten beliebig ist,

d und e unabhängig voneinander für 0 bis 100 stehen, wobei die Summe aus d und e mindestens 2 ist,

f für eine ganze Zahl von 2 bis 8 steht,

Z^1 für einen Rest der Formel IV



steht, wobei

in der Formel IV die Reihenfolge der Alkylenoxideinheiten beliebig ist,

u für eine ganze Zahl von 1 bis 8 steht,

v und w unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 0 bis 200 stehen, wobei die Summe aus v und w > 0 ist, und

R^A für Wasserstoff oder C_1 - C_6 -Alkyl steht.

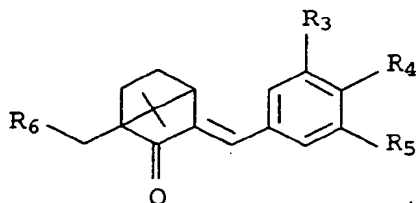
8. Mittel nach einem der Ansprüche 6 oder 7, wobei das Gewichtsmengenverhältnis von wasserlöslichem oder wasserdispergierbarem Polymer zu Polysiloxan in einem Bereich von 70 : 30 bis 99,9 : 0,1, bevorzugt 85 : 15 bis 99 : 1, liegt.

9. Mittel nach einem der Ansprüche 6 bis 8, wobei als wasserlösliches oder wasserdispergierbares Polymer ein

Polymer eingesetzt wird, das durch radikalische Polymerisation der das Polymer bildenden Monomere in Gegenwart von wenigstens einem der Polyalkylenoxidgruppen-haltigen Polysiloxane erhalten wird.

10. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Lichtschutzmittel ausgewählt wird unter:

- (1) den Dibenzoylmethanderivaten,
- (2) den im UV-A-Bereich wirksamen Filtern der folgenden Formel

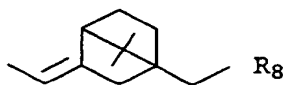


in der:

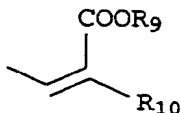
R₃ und R₅, die identisch oder unterschiedlich sind, Wasserstoff, ein Halogen, einen OH-Rest, einen gesättigten oder ungesättigten, geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 10 C-Atomen, einen gesättigten oder ungesättigten, geradkettigen oder verzweigten Alkoxyrest mit 1 bis 10 C-Atomen oder eine HSO₃-Gruppe bezeichnen;

R₆ Wasserstoff oder HSO₃ bezeichnet;

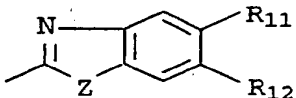
R₄ Hydroxy, eine OR₇-Gruppe, in der R₇ einen gesättigten oder ungesättigten, geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 10 C-Atomen bezeichnet, oder auch eine Gruppe der folgenden Struktur bezeichnet:



in der R₈ Wasserstoff oder HSO₃ oder auch eine Gruppe der folgenden Formel bezeichnet:



oder auch eine Gruppe der folgenden Formel:

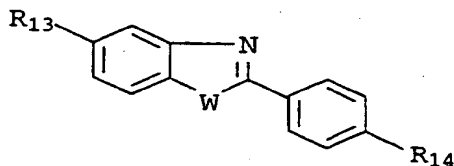


in denen:

Z ein Sauerstoffatom oder einen -NH-Rest bezeichnet;

R₉, R₁₀, R₁₁ und R₁₂, die identisch oder unterschiedlich sind, einen Wasserstoff, ein Halogen, einen OH-Rest, einen gesättigten oder ungesättigten, geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 10 C-Atomen, einen gesättigten oder ungesättigten, geradkettigen oder verzweigten Alkoxyrest mit 1 bis 10 C-Atomen oder eine HSO₃-Gruppe bezeichnen;

(3) den im UV-A-Bereich wirksamen Filtern vom Typ Benzimidazol oder Benzoxazol der folgenden Formel:

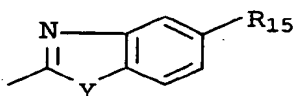


in der:

W ein Sauerstoffatom oder einen -NR-Rest bezeichnet;

R₁₃ Wasserstoff oder HSO₃ bezeichnet;

R₁₄ einen geradkettigen oder verzweigten Alkoxyrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen oder eine Gruppe der folgenden Formel bezeichnet:

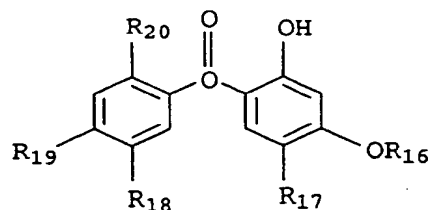


in der

Y ein Sauerstoffatom oder einen -NH-Rest;

R₁₅ Wasserstoff oder HSO₃ bezeichnet;

(4) den Benzophenonderivaten wie denen der folgenden Formel:



in der:

R₁₆ Wasserstoff oder einen gesättigten oder ungesättigten, geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 10 C-Atomen bezeichnet;

R₁₇ und R₁₈, die identisch oder unterschiedlich sind, einen Wasserstoff, ein Halogen, einen OH-Rest, einen gesättigten oder ungesättigten, geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 10 C-Atomen, einen gesättigten oder ungesättigten, geradkettigen oder verzweigten Alkoxyrest mit 1 bis 10 C-Atomen oder eine HSO₃-Gruppe bezeichnen;

R₁₉ Wasserstoff, OH, einen gesättigten oder ungesättigten, geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 10 C-Atomen oder einen gesättigten oder ungesättigten, geradkettigen oder verzweigten Alkoxyrest mit 1 bis 10 C-Atomen bezeichnet;

R₂₀ OH, ein Wasserstoffatom oder einen gesättigten oder ungesättigten, geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 10 C-Atomen bezeichnet;

(5) den Silanderivaten oder den Polyorganosiloxanen mit einer Benzophenongruppe,

(6) den Anthranilaten,

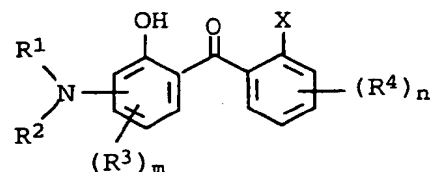
(7) den Benzotriazolen und Benzotriazolsiliconen,

(8) deren Gemischen.

11. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Lichtschutzmittel unter den Derivaten der Zimtsäure, dem 2-Ethylhexyl-p-methoxycinnamat, den Triazinderivaten und insbesondere dem 2,4,6-Tris(p(2-ethylhexyl-1'-acylcarbonyl)anilino-1,3,5-triazin, den Salicylaten und insbesondere den Methyl- oder Octylsalicylaten, den Para-aminobenzoaten oder Para-dimethylaminobenzoaten, dem 2-Cyano-3,3-alkylphenylacrylat, den Nanopigmenten von Metalloxiden oder deren Gemischen ausgewählt wird.

12. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Lichtschutzmittel unter dem 3,4'-Methylbenzylidenampher, dem 3-Benzylidenampher und dem 3,4'-Trimethylammoniummethylsulfat vom Benzylidenampher und der 3-(4'Sulfobenzyliden)-camphersäure und deren Salzen ausgewählt wird.

13. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Lichtschutzmittel ausgewählt wird aus aminosubstituierten Hydroxybenzophenonen der folgenden Formel



in der die Variablen unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:

R¹ und R² Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkenyl, wobei die Substituenten R¹ und R² gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an dem sie gebunden sind, einen 5- oder 6-Ring bilden können;

R³ und R⁴ C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkenyl, C₁-C₁₂-Alkoxy, C₁-C₂₀-Alkoxycarbonyl, C₁-C₁₂-Alkylamino, C₁-C₁₂-Dialkylamino, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert, wasserlöslich machende Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einer Nitrilgruppe, Carboxylat-, Sulfonat- oder Ammoniumresten;

X Wasserstoff, COOR⁵, CONR⁶R⁷;

R⁵ bis R⁷ Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkenyl, -(Y-O)_o-Z, Aryl;

Y -(CH₂)₂-, -(CH₂)₃-, -(CH₂)₄-, -CH(CH₃)-CH₂-;

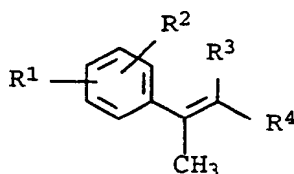
Z -CH₂-CH₂-, -CH₂-CH₂-CH₂-, -CH₂-CH₂-OCH₂-CH₂-, -CH(CH₃)-CH₂-;

m 0 bis 3;

n 0 bis 4;

o 1 bis 20.

14. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Lichtschutzmittel ausgewählt wird aus substituierten α-Methyl-styrollderivaten der folgenden Formel



in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

R^1 C_4 - C_{10} -Alkoxy, C_1 - C_{12} -Alkylamino, C_1 - C_{12} -Dialkylamino, wasserlöslich machende Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Carboxylat-, Sulfonat- oder Ammoniumresten;

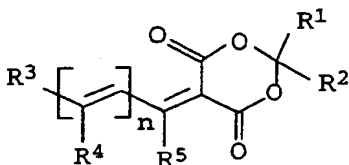
R^2 Wasserstoff, C_2 - C_{10} -Alkyl, C_1 - C_{12} -Alkoxy;

R^3 $COOR^5$, COR^5 , $CONR^5R^6$, CN;

R^4 $COOR^5$, COR^5 , $CONR^5R^6$, CN; wobei die Substituenten R^3 und R^4 jeweils gleich sind;

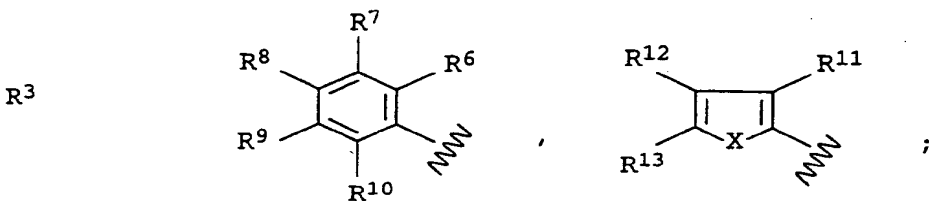
R^5 und R^6 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_2 - C_{10} -Alkenyl, C_3 - C_{10} -Cycloalkyl, C_3 - C_{10} -Cycloalkenyl, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert.

15. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Lichtschutzmittel ausgewählt wird aus den Malonesterderivaten der folgenden Formel

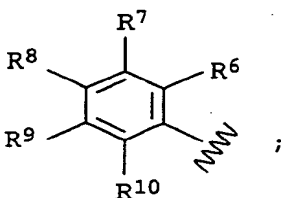


in der die Variablen unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:

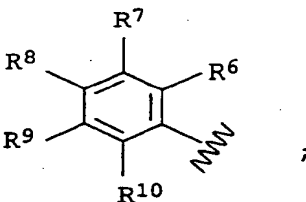
R^1 und R^2 Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, wobei R^1 und R^2 gemeinsam einen 5- bis 12-Ring bilden können;



R^4 Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl,



R^5 Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, OH,

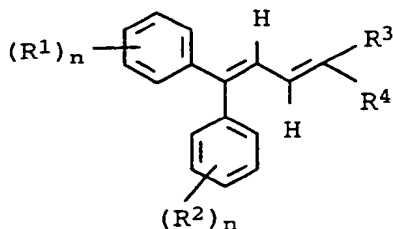


R^6 bis R^{13} Wasserstoff, OH, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_2 - C_{10} -Alkenyl, C_3 - C_{10} -Cycloalkyl, C_3 - C_{10} -Cycloalkenyl, C_1 - C_{12} -Alkoxy, C_1 - C_{20} -Alkoxy-carbonyl, C_1 - C_{12} -Alkylamino, C_1 - C_{12} -Dialkylamino, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert, wasserlöslich machende Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Carboxylat-, Sulfonat- oder Ammoniumresten;

X O, S, NH;

n 0, 1.

16. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Lichtschutzmittel ausgewählt wird aus den 4,4-Diarylbutadien der folgenden Formel



in der das Diensystem in der Z,Z; Z,E; E,Z oder E,E Konfiguration oder einer Mischung davon vorliegt und in der die Variablen unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:

R^1 und R^2 Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_2 - C_{10} -Alkenyl, C_3 - C_{10} -Cycloalkyl, C_3 - C_{10} -Cycloalkenyl, C_1 - C_{12} -Alkoxy, C_1 - C_{20} -Alkoxy-carbonyl, C_1 - C_{12} -Alkylamino, C_1 - C_{12} -Dialkylamino, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert, wasserlöslich machende Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Carboxylat-, Sulfonat- oder Ammoniumresten;

R^3 Wasserstoff, $COOR^5$, COR^5 , $CONR^5R^6$, CN ;

R^4 $COOR^6$, COR^6 , $CONR^5R^6$;

R^5 Wasserstoff, $[X]_0-R^7$, C_1 - C_6 -Alkylen- SO_3Y , C_1 - C_6 -Alkylen- PO_3Y , C_1 - C_6 -Alkylen- $N(R^8)_3^+ A^-$;

R^6 $[X]_0-R^7$, C_1 - C_6 -Alkylen- SO_3Y , C_1 - C_6 -Alkylen- PO_3Y , C_1 - C_6 -Alkylen- $N(R^8)_3^+ A^-$;

X $-CH_2-CH_2-Z$, $-CH_2-CH_2-CH_2-Z$, $-CH(CH_3)-CH_2-Z$, $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-Z$, $-CH_2-CH(CH_2-CH_3)-Z$;

A Cl , Br , J , SO_4R^9 ;

Y Wasserstoff, Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Li^+ , Al^{3+} , $N(R^8)_4^+$;

Z O , NH ;

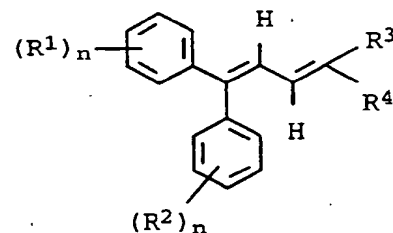
R^7 und R^8 Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl, C_2 - C_6 -Alkenyl, C_1 - C_6 -Acylyl;

R^9 Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl, C_2 - C_6 -Alkenyl;

n 1 bis 3;

o 1 bis 150.

17. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Lichtschutzmittel ausgewählt wird unter den 4,4-Diarylbutadienen der folgenden Formel



I

in der das Diensystem in der Z,Z; Z,E; E,Z oder E,E Konfiguration oder einer Mischung davon vorliegt und in der die Variablen unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:

R^1 und R^2 Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_2 - C_{10} -Alkenyl, C_3 - C_{10} -Cycloalkyl, C_3 - C_{10} -Cycloalkenyl, C_1 - C_{12} -Alkoxy, C_1 - C_{20} -Alkoxy-carbonyl, C_1 - C_{12} -Alkylamino, C_1 - C_{12} -Dialkylamino, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert, wasserlöslich machende Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Carboxylat-, Sulfonat- oder Ammoniumresten;

R^3 Wasserstoff, $COOR^5$, COR^5 , $CONR^5R^6$, CN , $O=S(-R^5)=O$, $O=S(-OR^5)=O$, $R^7O-P(-OR^8)=O$, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_2 - C_{10} -Alkenyl, C_3 - C_{10} -Cycloalkyl, C_7 - C_{10} -Bicycloalkyl, C_3 - C_{10} -Cycloalkenyl, C_7 - C_{10} -Bicycloalkenyl, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert;

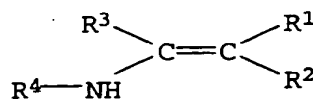
R^4 $COOR^6$, COR^6 , $CONR^5R^6$, CN , $O=S(-R^6)=O$, $O=S(-OR^6)=O$, $R^7O-P(-OR^8)=O$, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_2 - C_{10} -Alkenyl, C_3 - C_{10} -Cycloalkyl, C_7 - C_{10} -Bicycloalkyl, C_3 - C_{10} -Cycloalkenyl, C_7 - C_{10} -Bicycloalkenyl, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert;

R^5 bis R^8 Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_2 - C_{10} -Alkenyl, C_3 - C_{10} -Cycloalkyl, C_7 - C_{10} -Bicycloalkyl, C_3 - C_{10} -Cycloalkenyl, C_7 - C_{10} -Bicycloalkenyl, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert;

n 1 bis 3;

wobei die Variablen R^3 bis R^8 untereinander, jeweils zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, gemeinsam einen 5- oder 6-Ring bilden können, der gegebenenfalls weiter anelliert sein kann.

18. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Lichtschutzmittel ausgewählt wird unter Verbindungen der folgenden Formel



in der die $C=C$ Doppelbindung in der E oder Z Konfiguration vorliegt und die Variablen folgende Bedeutung haben:

R^1 $COOR^5$, COR^5 , $CONR^5R^6$, CN , $O=S(-R^5)=O$, $O=S(-OR^5)=O$, $R^7O-P(-OR^8)=O$;

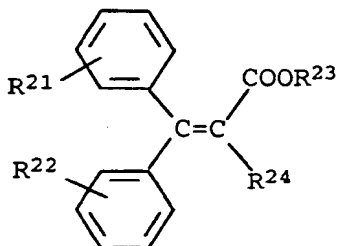
R^2 $COOR^6$, COR^6 , $CONR^5R^6$, CN , $O=S(-R^6)=O$, $O=S(-OR^6)=O$, $R^7O-P(-OR^8)=O$;

R³ Wasserstoff, einen gegebenenfalls substituierten aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Rest mit jeweils bis zu 18 C-Atomen;

R⁴ einen gegebenenfalls substituierten aromatischen oder heteroaromatischen Rest mit 5 bis 12 Ringatomen;

R⁵ bis R⁸ unabhängig voneinander Wasserstoff, einen offenkettigen oder verzweigten aliphatischen, araliphatischen, cycloaliphatischen oder gegebenenfalls substituierten aromatischen Rest mit jeweils bis zu 18 C-Atomen, wobei die Variablen R³ bis R⁸ untereinander, jeweils zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, gemeinsam einen 5- oder 6-Ring bilden können, der gegebenenfalls weiter anelliert sein kann.

19. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Lichtschutzmittel ausgewählt wird aus den 3,3-Diphenylacrylaten der folgenden Formel



in der die Substituenten unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:

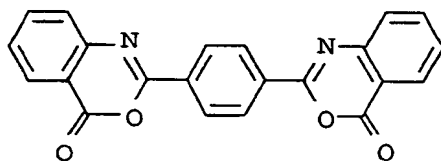
R²¹ und R²² Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₁₂-Alkoxy;

R²³ C₃-C₁₀-Cycloalkyl, gegebenenfalls substituiert;

R²⁴ Wasserstoff, CN.

20. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Lichtschutzmittel eine Lichtschutzmittelkombination ist aus

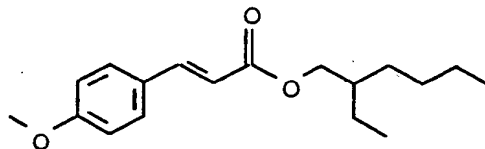
A) wirksamen Mengen der Verbindung der Formel



I,

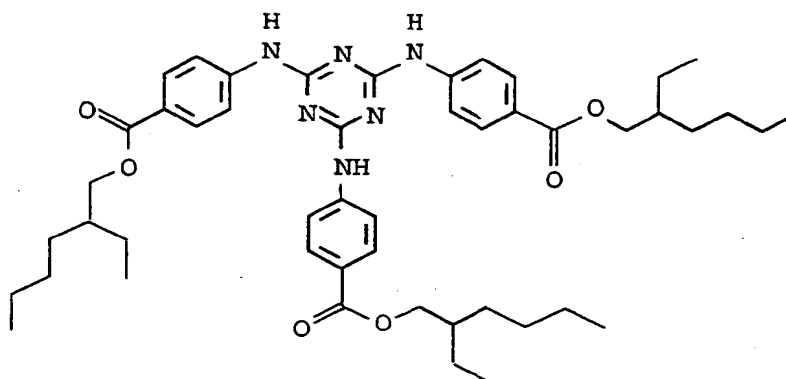
und

B) wirksamen Mengen einer oder mehrerer Verbindungen, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus
Ba) der Verbindung der Formel II



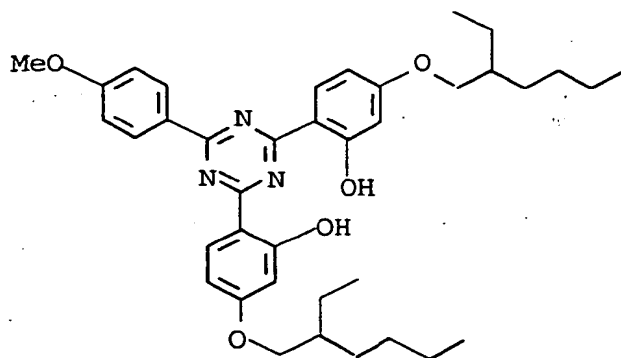
II,

Bp) der Verbindung der Formel III



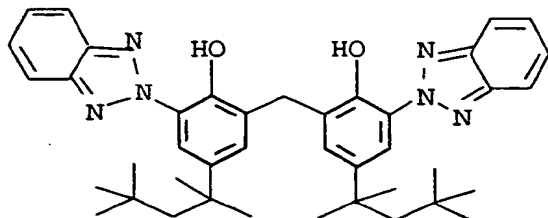
III,

Bc) der Verbindung der Formel IV



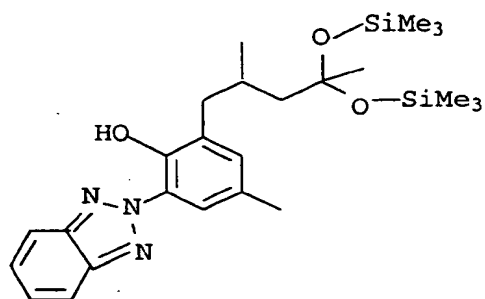
IV,

Bd) der Verbindung der Formel V



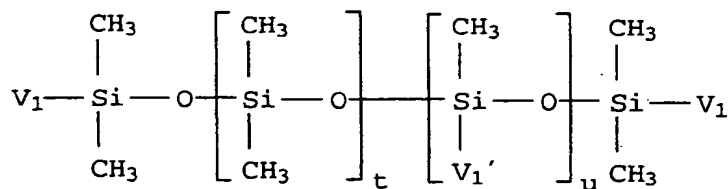
V,

Bc) der Verbindung der Formel VI

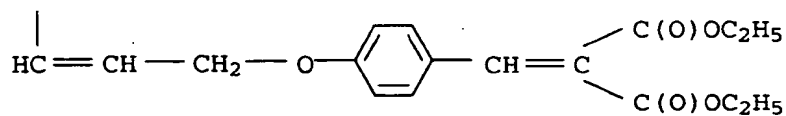
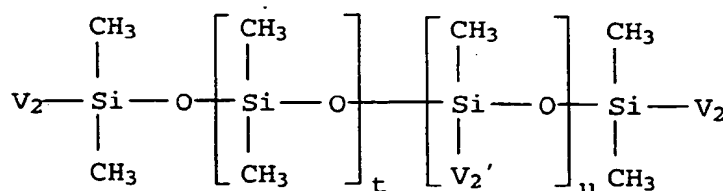


VI,

Bf) einem Organosiloxanbenzalmalonat der Formel VIIa

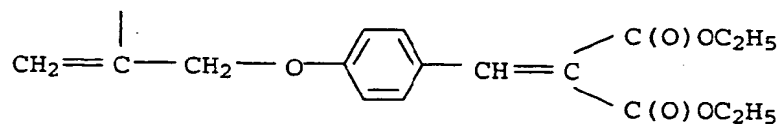


VIIa,

in der
V₁' die GruppeV₁ eine Methylgruppe oder V₁' bedeutet oder der Formel VIIb

VIIb,

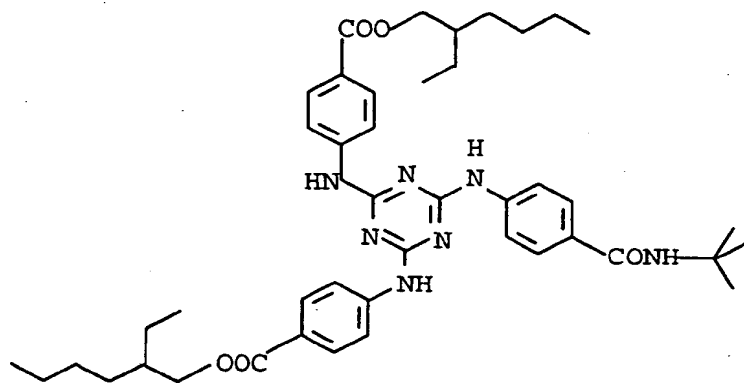
in der V_2' die Gruppe der Struktur



V_2' eine Methylgruppe oder V_2' bedeutet

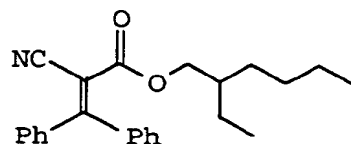
oder Mischungen aus Verbindungen der Formeln VIIa und VIIb,

wobei t für einen Wert bis 100 und u für einen Wert bis 20 steht mit der Maßgabe, daß u = 0 ist, wenn $V_1 = V_1'$ und/oder $V_2 = V_2'$ ist und u einen Wert von 1 bis 20 bedeutet, wenn $V_1 = \text{CII}_3$ und/oder $V_2 = \text{CII}_3$ ist, Bg) der Verbindung der Formel VIII



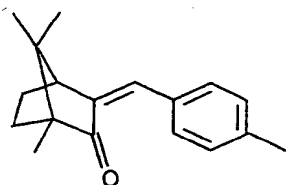
VIII,

Bh) der Verbindung der Formel IX



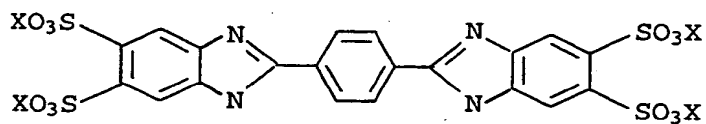
IX,

Bi) der Verbindung der Formel X



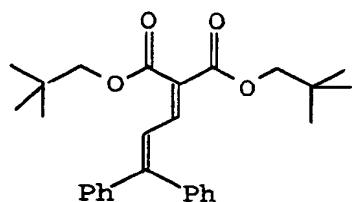
X,

Bj) der Verbindung der Formel XI



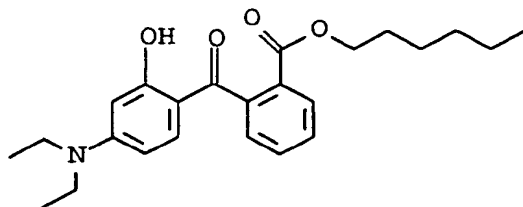
XI,

in der X Wasserstoff, Natrium, Kalium, Ammonium oder Triethanolammonium bedeutet, Bk) der Verbindung der Formel XII



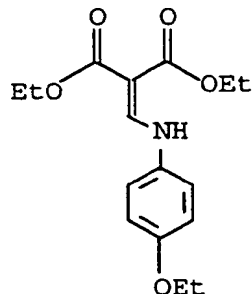
XII,

Bl) der Verbindung der Formel XIII



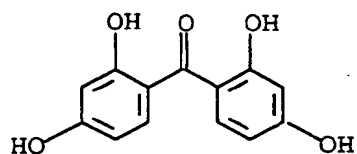
XIII,

Bm) der Verbindung der Formel XIV



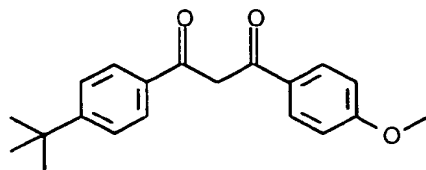
XIV,

Bn) der Verbindung der Formel XV



XV,

Bo) der Verbindung der Formel XVI

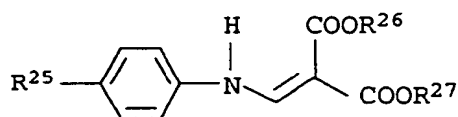


XVI und

Bp) Zinkoxid (XVII) und/oder Titandioxid (XVIII).

21. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Lichtschutzmittel eine Lichtschutzkombination ist aus

C) wirksamen Mengen mindestens einer der Verbindungen der Formel C-I

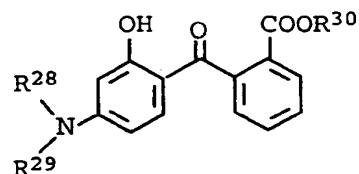


C-I,

in der die Substituenten R²⁵ bis R²⁷ unabhängig voneinander C₁-C₈-Alkyl bedeuten und

D) wirksamen Mengen einer oder mehrerer Verbindungen, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus

Da) Hydroxybenzophenone der allgemeinen Formel D-II

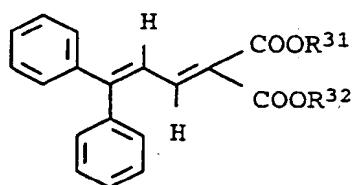


D-II

in der die Substituenten unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:

R²⁸ und R²⁹ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, wobei die Substituenten R²⁸ und R²⁹ gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an dem sie gebunden sind, einen 5- oder 6-Ring bilden können und R³⁰ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl;

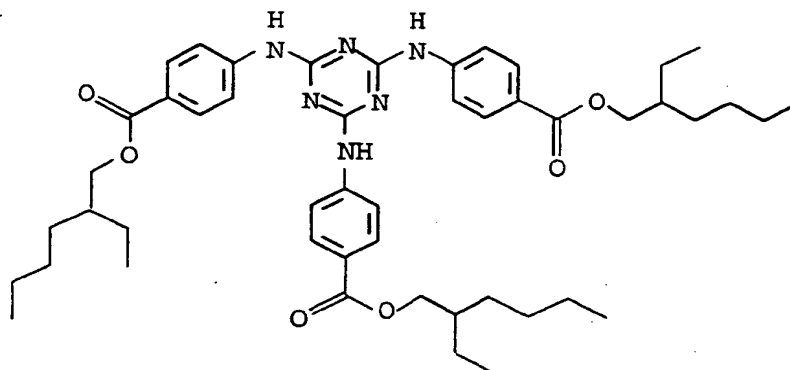
Db) Diarylbutadiene der Formel D-III



D-III

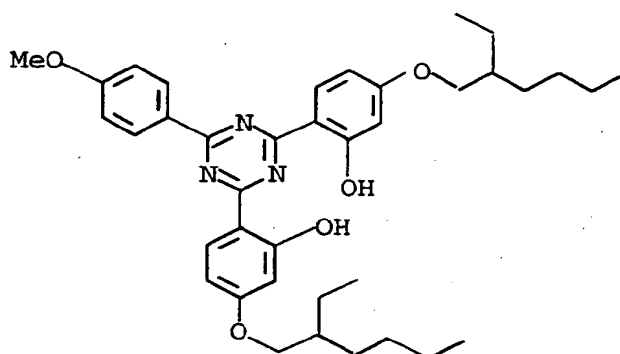
in der die Substituenten R^{31} und R^{32} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl oder C_3 - C_{10} -Cycloalkyl bedeuten können,

Dc) der Verbindung der Formel D-IV



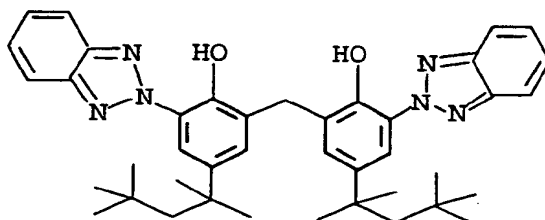
D-IV,

Dd) der Verbindung der Formel D-V



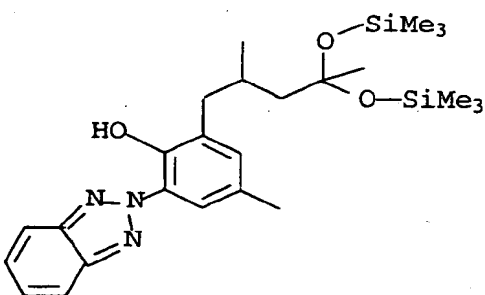
D-V,

De) der Verbindung der Formel D-VI



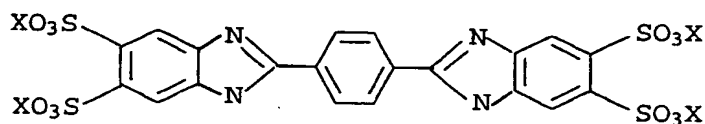
D-VI,

Df) der Verbindung der Formel D-VII



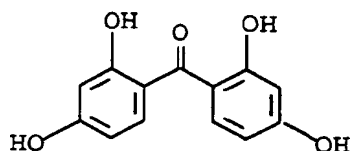
D-VII,

Dg) einem Organosiloxanbenzalmalonat der Formel D-VIIIa



D-XI,

in der X Wasserstoff, Natrium, Kalium, Ammonium oder Triethanolammonium bedeutet,
Dk) der Verbindung der Formel D-XII



D-XII,

22. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, enthaltend ein Lichtschutzmittel in einer Menge von 0,1 bis 20 Gew.-%, insbesondere von 0,2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Präparat.
23. Mittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche in Form eines Haarbehandlungsmittels, insbesondere in Form eines Haarsprays.
24. Mittel nach Anspruch 23, enthaltend
- A1) 0,2 bis 20 Gew.-% mindestens eines in Wasser löslichen oder dispergierbaren Polymers, wie in einem der Ansprüche 1 bis 9 definiert,
 - A2) 0,1 bis 20 Gew.-% mindestens eines Lichtschutzmittels,
 - B) 30 bis 99,5 Gew.-%, bevorzugt 40 bis 99 Gew.-%, wenigstens eines Lösungsmittels, ausgewählt unter Wasser, wassermischbaren Lösungsmitteln und Mischungen davon,
 - C) 0 bis 70 Gew.-% eines Treibmittels,
 - D) 0 bis 10 Gew.-% mindestens eines von A) verschiedenen, in Wasser löslichen oder dispergierbaren Haarpolymers,
 - E) 0 bis 0,3 Gew.-% mindestens eines wasserunlöslichen Silicons,
 - F) 0 bis 0,5 Gew.-% mindestens eines Wachses, bevorzugt mindestens eines Fettsäureamids.
25. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass sie ferner mindestens einen Zusatzstoff enthält, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den anionischen, kationischen, nicht-ionogenen oder amphoteren Tensiden, den Parfums, den Konservierungsmitteln, den Proteinen, den Vitaminen, den Polymeren außer denen der Erfindung, den Mineralölen, den pflanzlichen oder synthetischen Ölen.
26. Verfahren zum Halt oder zum Informbringen der Frisur, dadurch gekennzeichnet, dass es die Verwendung einer Zusammensetzung entsprechend einem der Ansprüche 1 bis 25 umfasst.
27. Verwendung einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 25 zur Herstellung eines kosmetischen Produkts, insbesondere eines haarkosmetischen Produkts.
28. Verwendung einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 25 für die Haut, die Nägel, die Lippen, die Haare, die Augenbrauen und die Wimpern.